

Katja Nicolai

Generative Fertigung von Sinterglaskörpern für
Glasdurchführungen durch 3D-Drucken

Werkstofftechnik Aktuell

Schriftenreihe aus dem Fakultätsübergreifenden Institut für
Werkstofftechnik (IWT) an der TU Ilmenau

Herausgegeben von Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Peter Schaaf
und Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Edda Rädlein

Band 16

Die vorliegende Schriftenreihe "Werkstofftechnik Aktuell" berichtet über aktuelle Forschungsergebnisse aus dem Institut für Werkstofftechnik (IWT) der TU Ilmenau. Die ausgewählten Texte spiegeln die breit gefächerten materialwissenschaftlichen und werkstofftechnischen Themen, die am IWT bearbeitet werden, wieder. Für weitere Informationen und Rückfragen können Sie sich gerne an das Institut (www.tu-ilmenau.de/wt) wenden oder das Institut persönlich besuchen. Über Ihre Anregungen, konstruktive Kritik und Ihre Kontaktaufnahme würden wir uns sehr freuen. Das IWT steht wissenschaftlichen Zusammenarbeiten stets aufgeschlossen gegenüber.

Generative Fertigung von Sinterglaskörpern für Glasdurchführungen durch 3D-Drucken

Katja Nicolai



Universitätsverlag Ilmenau
2017

Impressum

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Angaben sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Diese Arbeit hat der Fakultät für Maschinenbau der Technischen Universität Ilmenau als Dissertation vorgelegen.

Tag der Einreichung: 13. Oktober 2016

1. Gutachterin: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Edda Rädlein
(Technische Universität Ilmenau)

2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Michaelis
(Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS Dresden)

3. Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Jean Pierre Bergmann
(Technische Universität Ilmenau)

Tag der Verteidigung: 25. April 2017

Technische Universität Ilmenau/Universitätsbibliothek

Universitätsverlag Ilmenau

Postfach 10 05 65

98684 Ilmenau

<http://www.tu-ilmenau.de/universitaetsverlag>

readbox unipress

in der readbox publishing GmbH

Am Hawerkamp 31

48155 Münster

<http://unipress.readbox.net>

ISSN 1868-6532 (Druckausgabe)

ISBN 978-3-86360-162-1 (Druckausgabe)

URN urn:nbn:de:gbv:ilm1-2017000196

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen eines innerbetrieblichen Entwicklungsprojektes bei IL Metronic Sensortechnik GmbH Ilmenau auf dankenswerte Anregung des ehemaligen technischen Leiters Herrn Dr. Hummel. Mein Dank gilt ebenfalls dem Geschäftsführer Herrn Dr. Hansch für die Ermöglichung dieses Projektes.

Sehr dankbar bin ich Frau Professor Dr.-Ing. Rädlein, Fachgebietsleiterin FG Anorganisch-Nichtmetallische Werkstoffe der Technischen Universität Ilmenau für die Beratung beim Erstellen dieser Arbeit und das erste Gutachten.

Für das zweite Gutachten danke ich Herrn Professor Dr. rer. nat. Michaelis, Anorganisch-Nichtmetallische Werkstoffe der Technischen Universität Dresden und Institutsleiter des Fraunhofer-Instituts für Keramische Technologien und Systeme IKTS Dresden und für das dritte Gutachten Herrn Professor Dr.-Ing. Bergmann, Fachgebietsleiter Fertigungstechnik der Technischen Universität Ilmenau. Bedanken möchte ich mich auch bei allen Mitarbeitern von IL Metronic Sensortechnik GmbH und Angestellten des Instituts für Werkstofftechnik der Technischen Universität Ilmenau, die mich bei der Arbeit unterstützt haben.

Ilmenau, 26.06.2017

Katja Nicolai

Zusammenfassung

Diese Arbeit behandelt die erstmalige Ergänzung des Herstellungsprozesses von Glasdurchführungen durch den Einsatz eines generativen Verfahrens zur Fertigung von Rohlingen für Sinterglaskörper sowie die Anpassung der vor- und nachgelagerten Prozessschritte an die dadurch veränderten Bedingungen. Damit sollte der herkömmliche Prozessschritt „Pressen“ hinsichtlich Kosten- und Zeiteinsparung im Rahmen von Kleinserien ersetzt werden.

Bei dem ausgewählten generativen Verfahren handelte es sich um den 3D - Pulverbettdruck. Der 3D - Druck von Glaspulver für technische Anwendungen war ein Novum, so dass Erfahrungswerte aus dem Bereich der Keramik den Einstieg in die Problematik und deren Weiterentwicklung für Glas ermöglichten. Die Herausforderung bestand darin, trotz der Unterschiedlichkeit der beiden Formgebungsverfahren Pressen und 3D - Pulverbettdruck vergleichbare Eigenschaften der Rohlinge für Sinterglaskörper zu erhalten, wie im Bild gezeigt. Der beim Pressen verwendete Druck für die Formgebung ist beim 3D - Pulverbettdruck nicht vorhanden. Die erforderliche Dichte und Porosität muss über eine geeignete Korngrößenverteilung der Ausgangsmaterialien erreicht werden. Wichtige Beiträge dazu waren Entwicklung von Aufbereitungsmethoden für Glaspulver und Bindersystem aus Flüssig - und Feststoffkomponente.

Glaspulver mit Korngrößenverteilungen ab $< 165 \mu\text{m}$ mit 20 % bis 30 % Feinanteilen ($2 - 3 \mu\text{m}$) hatten die günstigste Anordnungsmöglichkeit der Pulverbestandteile.



Rohlinge (oben) und Sinterglaskörper (unten); Pressen: links – 3D - Druck: rechts [cm]

Mit dem entwickelten Temperaturprogramm für den Entbinder- und Sinterprozess wurde durch Modellierung und Optimierung die vollständige Zersetzung der Binderbestandteile sichergestellt. Die Schwindungen der Rohlinge der Sinterglaskörper während des Entbinder- und Sinterprozesses betrugen, abhängig von der Geometrie, 18 % bis 20 % und ermöglichten die genaue Einstellung der erforderlichen 3D - Druck - Maße bei den jeweiligen CAD - Datensätzen (*.stl). Die minimal erreichten Wandstärken bei durch 3D - Druck von Glaspulver mit o.g. Eigenschaften hergestellten ringförmigen Sinterglaskörpern betrugen 0,8 mm.

Bei kompakten runden Sinterglaskörpern konnten Tunnel-durchmesser sowie Tunnelanzahl bis zu einem Verhältnis von Feststofffläche zu durchbrochener Fläche von 8:1 bei Tunneldurchmessern von 0,45 mm und einer Tunnelanzahl von 101 gefertigt werden.

Die Porositäten der durch 3D - Pulverbett-druck hergestellten Sinterglaskörper im Vergleich zu denen aus dem herkömmlichen Presseverfahren betrugen 25 % – 40 % zu 22 % und die Dichten $1,7 \text{ g/cm}^3$ zu 2 g/cm^3 . Im Hinblick auf spätere Einschmelzungen konnten die Dif-

ferenzen durch Anpassung der Abmessungen der Rohlinge ausgeglichen werden. Beide Herstellungsverfahren haben Formtoleranzen von 1 bis 2 %.

Die durch 3D - Pulverbettldruck hergestellten Sinterglaskörper erfüllen die erforderlichen Qualitätsparameter bei der Verwendung für Glasdurchführungen und entsprechen dem Stand der Technik nach dem Einschmelzen. Die Parameter für diese Glasdurchführungen liegen bei der Vakuumdichtheit zwischen 0,1 bis 0,0001 mPa · l/s, beim Isolationswiderstand zwischen $10^6 \Omega$ bis $10^9 \Omega$ (bei 500 V/1000 V), bei der Druckbelastung bis 40 MPa und bei der Spannungsfestigkeit bei 2,7 kV (bei 20 mA).

Ausgehend von diesen Ergebnissen konnte eine stabile Prozesskette für die Fertigung von Glasdurchführungen mit generativ gefertigten Rohlingen für Sinterglaskörper abgeleitet werden. Diese besteht aus:

1. Erzeugung des 3D - Datensatzes (*.stl - Datei)
2. Glaspulveraufbereitung
3. 3D - Druck der Rohlinge für Sinterglaskörper (SGK)
4. Nachbearbeitung der Rohlinge
5. Entbinder- und Sinterprozess
6. Montieren der Sinterglaskörper (SGK) zu Glasdurchführungen (GDF)
7. Einschmelzen der Glasdurchführungen (GDF)
8. Funktionsprüfungen der Glasdurchführungen (GDF)

Abstract

This work treats the first time complement of the production of glass - metal - feedthroughs by the use of an additive process for rapid manufacturing of blanks for sintered glass bodies as well as the adaptation of the upstream and downstream process steps to the resultant change in conditions. With this the conventional process step "pressing" should be replaced in terms of cost and time savings and as part of small series.

The selected additive process was powder bed 3D printing (3DP). The 3DP of glass powders in technical applications was a novelty, so that experiences in the field of ceramics allowed the introduction to the problem and their development for glass. The challenge was to maintain comparable properties of the blanks for sintered glass bodies despite the differences between the two shaping processes pressing and 3DP. The shaping- pressure used in pressing is not available in 3DP. Required density and porosity have to be achieved by a suitable particle size distribution of the starting materials. Development of a processing method for glass powder and a binder system of liquid and solid components were important contributions to that. Glass powder with particle size distributions from $< 165 \mu\text{m}$ with 20 % to 30 % fines (2 - 3 μm) made the best results. By modeling and optimization of the developed temperature program for binding and sintering process, the complete decomposition of the binder ingredients was ensured. The shrinkage of the blanks of sintered glass bodies during the binding and sintering process was 18 % to 20 %. It depends on geometry and allowed the accurate setting of the required CAD data (*.stl).

The minimum wall thickness reached by 3DP of glass rings of powder with above - mentioned properties was 0.8 mm. In case of com-

compact round sintered glass bodies tunnel diameter and number of tunnels went up to a ratio of compact surface to openwork area of 8 : 1. Tunnel diameters of 0.45 mm and a number of 101 tunnels were produced.

The porosity of the sintered glass bodies produced by 3DP compared with those of the conventional pressing method was 25 % - 40 % to 22 % and the density 1.7 g / cm³ to 2 g / cm³. These differences had to be compensated by adjusting the dimensions of the blanks in respect of the following sealing process and the desired properties. Both production methods have form tolerances of 1 to 2 %. The sintered glass bodies produced by 3DP meet the required quality parameters for glass - metal - feedthroughs and correspond to state of the art after sealing. The parameters for this are in vacuum tightness between 0.1 to 0.0001 MPa · l / s, in insulation resistance between 10⁶ Ω to 10⁹ Ω (at 500 V / 1000 V), in the pressure load to 40 MPa and in the tension strength at 2.7 kV (at 20 mA).

Based on these results, a stable process chain was given to manufacture glass - metal - feedthroughs with 3DP manufactured blanks for sintered glass bodies. It consists of:

1. Drawing up of the CAD data set (*.stl file)
2. Glass powder preparation
3. 3DP of blanks for sintered glass bodies (SGK)
4. Finishing the blanks
5. Binding and sintering process
6. Install the sintered glass bodies (SGK) to glass - metal - feedthroughs (GDF)
7. Sealing of glass - metal - feedthroughs (GDF)
8. Functional testing of glass - metal - feedthroughs (GDF)

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	5
Zusammenfassung	6
Abstract	9
Inhaltsverzeichnis	11
1 Einleitung.....	13
1.1 Ausgangssituation.....	13
1.2 Vorgehensweise und Zielsetzung	14
2 Grundlagen und Stand der Technik.....	16
2.1 Glasdurchführungen.....	16
2.1.1 Herstellung von Sinterglaskörpern für Glasdurchführungen.....	20
2.1.2 Sinterprozess.....	22
2.2 Generative Fertigungsverfahren (GFV)	28
2.2.1 Begriffsbestimmung Generative Fertigungsverfahren	29
2.2.2 Prinzip der generativen Fertigungsverfahren.....	30
2.2.3 Anwendungen: Rapid Prototyping, Rapid Manufacturing und Rapid Tooling	33
2.2.4 Technische Durchführung.....	34
2.2.5 Ausgewählte Verfahren	36
2.2.6 Datenfluss und Prozessketten der generativen Herstellungs- verfahren	49
3 Materialien und Methoden.....	52
3.1 Glaseigenschaften.....	52
3.2 Pulvereigenschaften	57
3.2.1 Packungsdichte von Pulvern.....	65
3.2.2 Kugelpackungen.....	69
3.2.3 Fließfähigkeit	79
3.2.4 Interpartikuläre Haftkräfte.....	84
3.2.5 Benetzung von Pulvern	88
3.3 Bindersystem.....	91
3.3.1 Dextrin.....	91
3.3.2 2 - Pyrrolidon (2 -Py)	100
3.3.3 Wechselwirkung Bindersystem – Glaspulver	103

3.4	Probenherstellung.....	105
3.4.1	Glaspulveraufbereitung.....	105
3.4.2	3D – Druck.....	108
3.4.3	Entbinder- und Sinterprozess	112
3.4.4	Einschmelzen	127
3.4.5	Funktionsprüfungen der Glasdurchführungen	129
4	Ergebnisse und Diskussion	133
4.1	Glaspulveruntersuchungen.....	133
4.1.1	AFM - Untersuchungen	133
4.1.2	Korngrößenverteilungen.....	134
4.1.3	Schlussfolgerungen aus KGV - und Packungsdichteuntersuchungen	154
4.1.4	Optimierung der Packungsdichten nach der Methode von Dinger und Funk.....	156
4.2	Untersuchungen zum 3D - Druck - Vorgang, zum Entbinder - und Sinterprozess und Charakterisierungen der Sinterglaskörper.....	162
4.2.1	Bindereintrag	162
4.2.2	Einfluss der Pulveroptimierungen auf die Rohlinge für Sinterglaskörper.....	163
4.2.3	Schwindungsverhalten während des Entbinder - und Sinterprozesses	164
4.2.4	Optimierung des Entbinder - und Sinterprozesses	169
4.2.5	Porositätsuntersuchungen der Sinterglaskörper.....	173
4.2.6	Wandstärken, Tunneldurchmesser und Tunnelanzahl.....	179
4.3	Funktionsprüfungen der Glasdurchführungen.....	181
5	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick.....	183
6	Literaturverzeichnis	188
7	Abbildungsverzeichnis.....	201
8	Tabellenverzeichnis	207
9	Formelverzeichnis.....	209

1 Einleitung

1.1 Ausgangssituation

Für die Herstellung von Glasdurchführungen werden die elektrische Isolationsfähigkeit und die chemische Resistenz des Glases genutzt. Glasdurchführungen werden in der Hochdruck-, Hochvakuum -, Kälte - und Reaktortechnik, im Hochtemperatur - und Unterwasserbereich sowie in der Medizintechnik verwendet. Typische Einsatzbereiche einer Glas - Metall - Durchführung sind hohe Temperaturen bis zu 450°C, häufige Temperaturwechsel von -65°C bis zu 150°C, hohe Luftfeuchtigkeit und Feuchtwechsel, aggressive Medien wie Öl, Treibstoff, Salzwasser etc. sowie hohe Druckbelastung bis zu 2000 bar [1].

Die Güte der Glasdurchführung wird maßgeblich durch die Präzision und Reinheit der Glaskörper beeinflusst. Diese werden u.a. durch ein Pressverfahren hergestellt, bei welchem ein mit einem Bindemittel versetztes Glasgranulat durch speziell für diese Form hergestellte Werkzeuge zu einem Sinterglaskörper gepresst wird. Das Pressverfahren hat insbesondere hinsichtlich der Geometrien technologisch bedingte Grenzen und verursacht einen erheblichen Kosten - und Zeitaufwand bei der Werkzeugherstellung. Aufgrund der immer häufiger angeforderten Fertigung von Kleinserien entstand die Idee der Substitution des Prozessschrittes „Pressen“ durch ein anderes Verfahren, bei welchem auf die ständige

Neuanfertigung von Werkzeugen verzichtet werden kann. Der 3D - Pulverbett - Druck als generatives Fertigungsverfahren empfiehlt sich für diese Anwendungen und soll im Rahmen eines innerbetrieblichen Forschungsprojektes bei IL Metronic Sensortechnik GmbH eingeführt werden. Voruntersuchungen zu dieser Arbeit haben ergeben,

dass sich direkt aus Computerdaten Rohlinge für Sinterglaskörper herstellen und bearbeiten lassen (s. Bild 1.1).

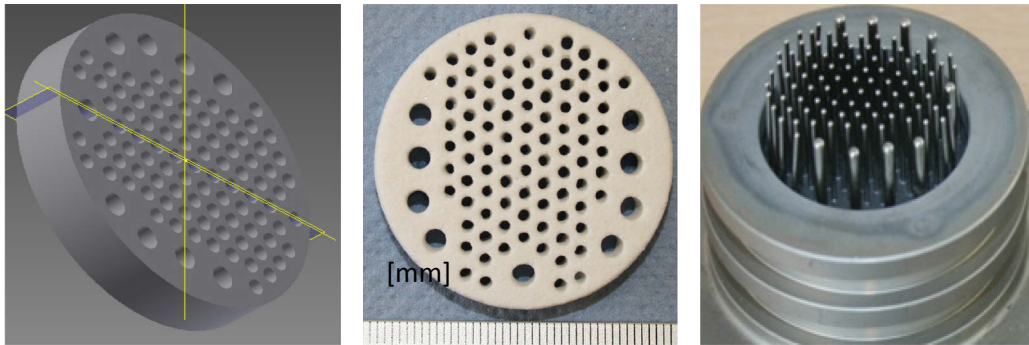


Bild 1.1: CAD Modell, Sinterglaskörper und Glasdurchführung (Durchmesser 30 mm)

1.2 Vorgehensweise und Zielsetzung

Neben der Anpassung der verwendeten Alkalisilicat - und Alkaliborosilicatglaspulver an die Verarbeitbarkeit in einem 3D - Drucker war die Etablierung einer stabilen Prozesskette notwendig. Dazu gehören Datenvorbereitung sowie Nachbereitungsverfahren zur Behandlung der hergestellten 3D - Druck - Rohlinge für Sinterglaskörper. Von hoher Wichtigkeit ist der darauffolgende Entbinder - und Sinterprozess, nach welchem die Sinterglaskörper für das Montieren der Glasdurchführungen bereitstehen.

Abschließend erfolgen das Einschmelzen der Glasdurchführungen und deren Funktionsprüfungen. Diese Prozesskette wird in der vorliegenden Arbeit ausführlich dargestellt. Der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz, Fließfähigkeit und Packungsdichte der Glaspulver für das 3D - Druckverfahren so einzustellen, dass Dichte und Porosität der späteren Sinterglaskörper den erforderlichen Qualitätsparametern für Glasdurchführungen entsprechen, gründet sich auf die Tatsache, dass beim herkömmlichen Pressverfahren ein äußerer Druck zum Fügen der Pulverbestandteile aufgewendet wird. Dieser muss beim 3D -

Pulverbettldruck durch eine hohe Packungsdichte ermöglichende geeignete Korngrößenverteilung der Glaspulver ersetzt werden. Dieses Ziel soll über die Zugabe unterschiedlicher Feinanteile zu den Glaspulvern erreicht werden. Diese Ergebnisse werden einer Optimierungsmethode gegenübergestellt und ausgewertet. Die Charakterisierungen werden anschließend auf ihre Aussagekraft hinsichtlich der Eignung von Pulvern für den 3D - Druck bewertet. Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Untersuchung des Schwindungsverhaltens während des Entbinder - und Sinterprozesses, um die erforderliche 3D - Druckgeometrie zu ermitteln. Hier ist eine genaue Kenntnis des Bindersystems notwendig, damit es zum gleichmäßigen Ausgasen der Zersetzungsprodukte kommen kann, was über die Modellierung und Optimierung des thermischen Prozesses erreicht werden soll.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Glasdurchführungen

Eine Glas - Metall - Durchführung besteht aus einem Metall – Außenteil als äußere Elektrode, einem Glaskörper und einem oder mehreren Innenleitern (Einschmelzelektroden), wie in Bild 2.1. gezeigt. Diese Bauteile werden in einem speziellen thermischen Prozess bei ca. 1000°C unter Schutzgasatmosphäre vakuumdicht ($\leq 0,001 \text{ mPa l/s}$) verschmolzen. Diese Verbindung zwischen Metall und Glas wird benötigt, um die elektrischen Leiter (Stifte) hermetisch dicht und langlebig und ohne Leistungsverlust abgeschirmt zur Außenumgebung in das Gehäuse zu führen. Als Einschmelzgläser kommen Sintergläser und Massivgläser zum Einsatz [2].

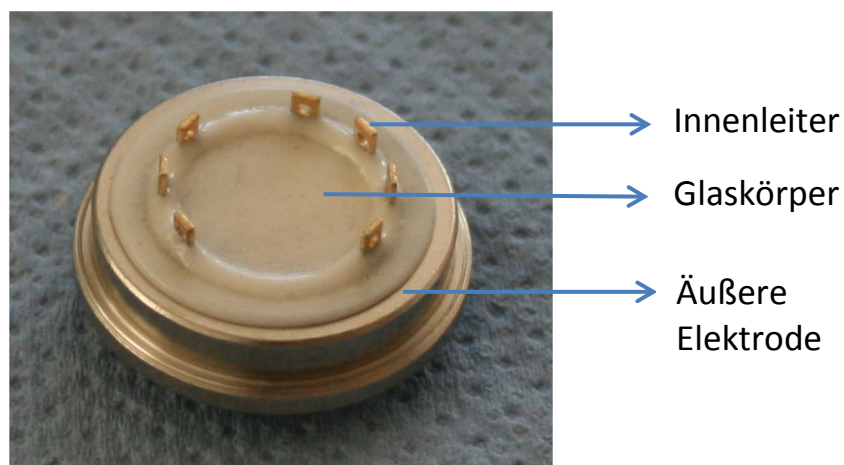


Bild 2.1: Aufbau einer Glasdurchführung, Durchmesser 20 mm

Man unterscheidet zwischen angepassten Glasdurchführungen und Druckglasdurchführungen. Die spannungsfreie und vakuumdichte Verschmelzung von Gläsern mit Metallen bei den angepassten Glasdurchführungen setzt eine Anpassung der Wärmeausdehnung beider

Teile voraus. Die äußeren Elektroden bzw. Gehäusewände bestehen vorwiegend aus dünnem Blech.

Das Glas bildet beim Einschmelzen konkave Menisken an der Gehäusewand und an den Innenleitern (Einschmelzelektroden), wodurch die Kriechwege verlängert werden, um Kriechströme gering zu halten. In Bild 2.2. ist der Querschliff einer angepassten Glasdurchführung mit Meniskenbildung des Glaskörpers zu sehen.

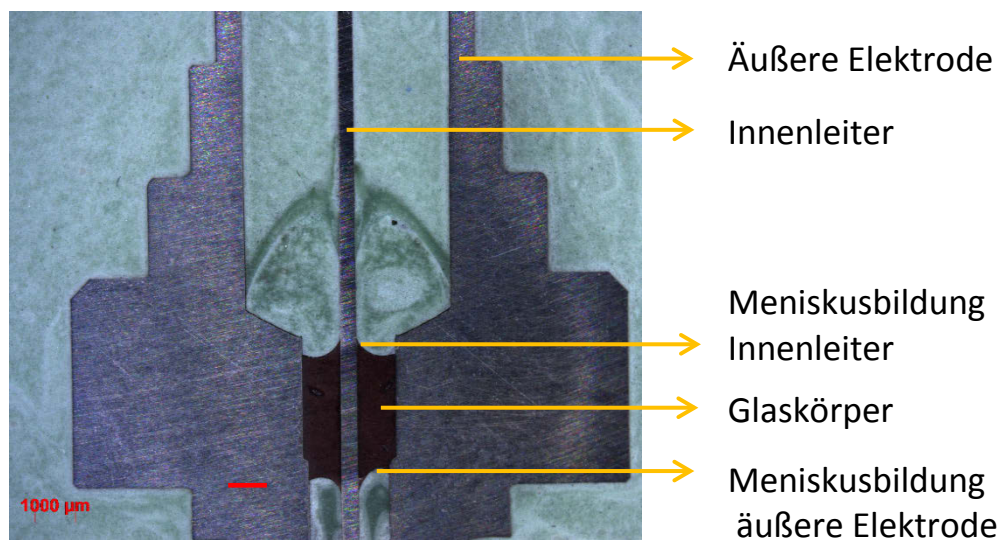


Bild 2.2: Querschliff einer angepassten Glasdurchführung mit Meniskenbildung des Glaskörpers

Bei den Druckglasdurchführungen wird die Tatsache genutzt, dass die Druckfestigkeit des Glases wesentlich höher als seine Zugfestigkeit ist. Hier haben die äußeren Metallteile einen wesentlich höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten als der eingeschmolzene Glaskörper mit der bzw. den Elektroden.

So gerät der Glaskörper bei der Herstellung unter eine hohe allseitige Druckspannung und Zugspannung im Glas wird vermieden. Solche Druckglasdurchführungen sind gegenüber angepassten Durchführungen thermisch und mechanisch besonders hoch belastbar. Eine Me-

niskusbildung des Glases an den Einschmelzelektroden zur Vergrößerung des Kriechweges ist hier allerdings nicht möglich, da die gleichmäßige Druckverteilung dadurch gestört würde.

Für die unterschiedlichen Metalle und Legierungen wurden jeweils spezielle Glaszusammensetzungen entwickelt, die sogenannten Einschmelzgläser. Für Wolfram beispielsweise kommen Borosilicatgläser oder Alumo - Alkalisilicatgläser mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $4,0$ bis $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ zum Einsatz. Alkali- Borosilicatgläser mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ eignen sich für die Molybdänverschmelzung und bei höherem Bor – Gehalt für die Verschmelzung mit der Legierung Kovar (28 % Nickel, 18 % Kobalt) [3]. Zum Einschmelzen von Eisen - Nickel - Legierungen kommen u.a. Barium - Alkalisilicatgläser zum Einsatz, deren thermischer Ausdehnungskoeffizient bei $8,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ liegt. Die Bildung einer stabilen hermetisch dichten Verbindung zwischen Metall und Glas ist nicht nur von physikalischen sondern auch von chemischen Faktoren abhängig.

Frühe Arbeiten zu den Haftungsmechanismen beim Verschmelzen und dem Einfluss der Benetzungseigenschaften von Metallen auf die mechanische Festigkeit der Verschmelzung [4] [5] bilden die Grundlage für die heutige Sichtweise. Demnach kann eine starke chemische Bindung zwischen Metall und Glas nur erreicht werden, wenn das Glas an der Grenzfläche mit einer geeigneten Metalloxidschicht gesättigt ist, welche in das Glas hineindiffundieren kann. Unter idealen Bedingungen findet die Reaktion direkt zwischen Glas und Metall ohne eine Übergangsoxidschicht statt. Die Atombindungen zwischen Glas und Metall werden über eine Metalloxid - Monolage gebildet. Unter weniger guten Bedingungen, beim Verbleib von überschüssigem Metalloxid an der Grenzfläche, ist eine Übergangsoxidschicht vorhanden. Die Bindung erfolgt direkt über diese Oxidschicht und die resul-

tierende Verschmelzung ist nur so stabil wie die Haftung der Oxidschicht am Metallsubstrat [6]. Aus Bild 2.3. sind die beschriebenen chemischen Bindungsmechanismen ersichtlich.

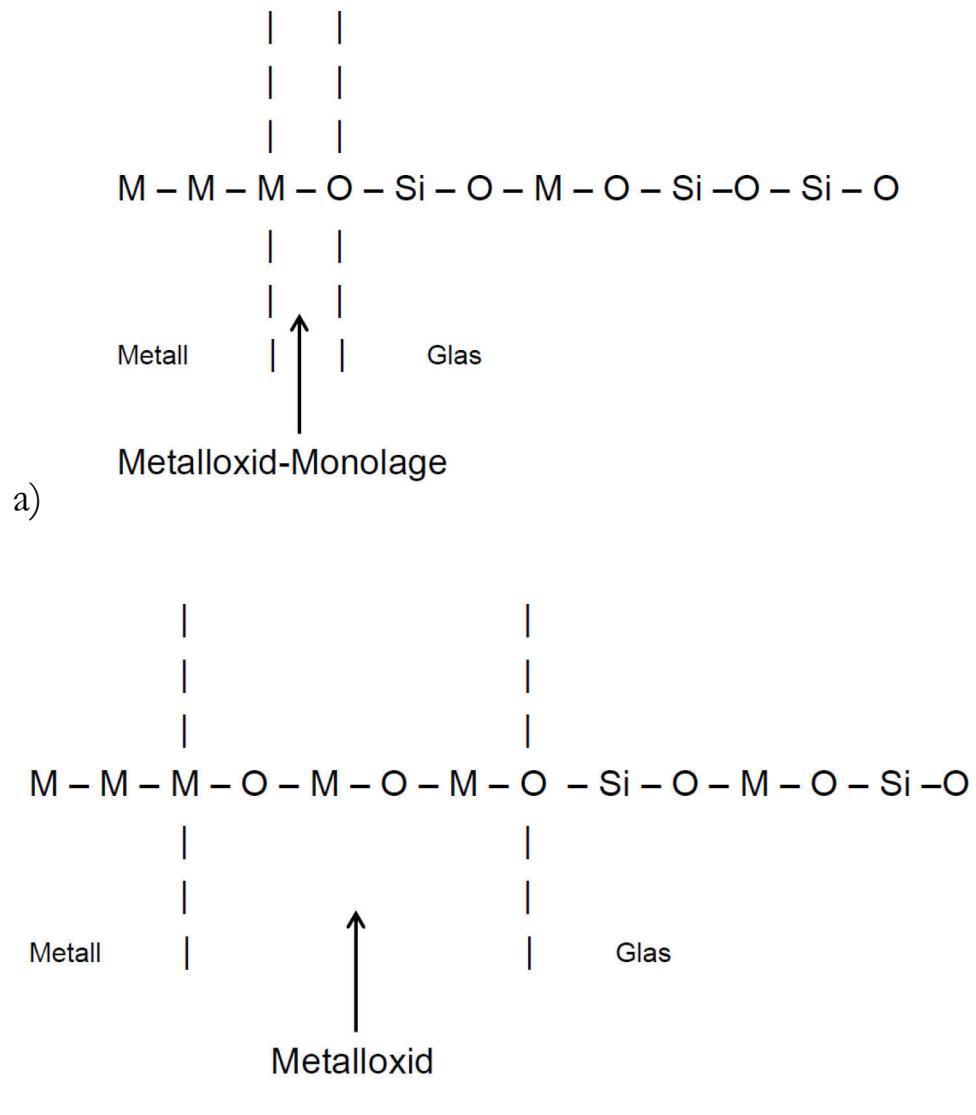


Bild 2.3: Chemische Bindungsmechanismen bei der Glas - Metall - Verschmelzung; a) Monolage, b) Metalloxid - Übergangsschicht (nach [6])

Die Glasdurchführungen werden durch Löten oder Schweißen mit einem metallischen Gehäuse verbunden. Im Bild 2.4 ist eine Auswahl von Glasdurchführungen der Firma IL Metronic Sensortechnik GmbH Ilmenau zu sehen.



Bild 2.4: Glasdurchführungen von IL Metronic Sensortechnik

2.1.1 Herstellung von Sinterglaskörpern für Glasdurchführungen

Es gibt im Allgemeinen verschiedene Produkte, die als Sinterglas bezeichnet werden, beispielsweise Glasfilter und Schaumglas. Die Herstellung aller Arten von Sintergläsern beruht darauf, dass sich Glaspulver und Glasfritten aus bereits geschmolzenem Glas bei Erweichungstemperaturen erneut formen lassen.

Eine weitere Sinterglas - Anwendung stellt die Herstellung von Sinterglaskörpern für Glasdurchführungen aus speziellen Einschmelzgläsern dar. Diese erfolgt durch ein Pressverfahren, bei welchem mit einem organischen Bindemittel versetztes Glasgranulat durch speziell für diese Form hergestellte Werkzeuge zu Rohlingen gepresst wird (s. Bild 2.5).

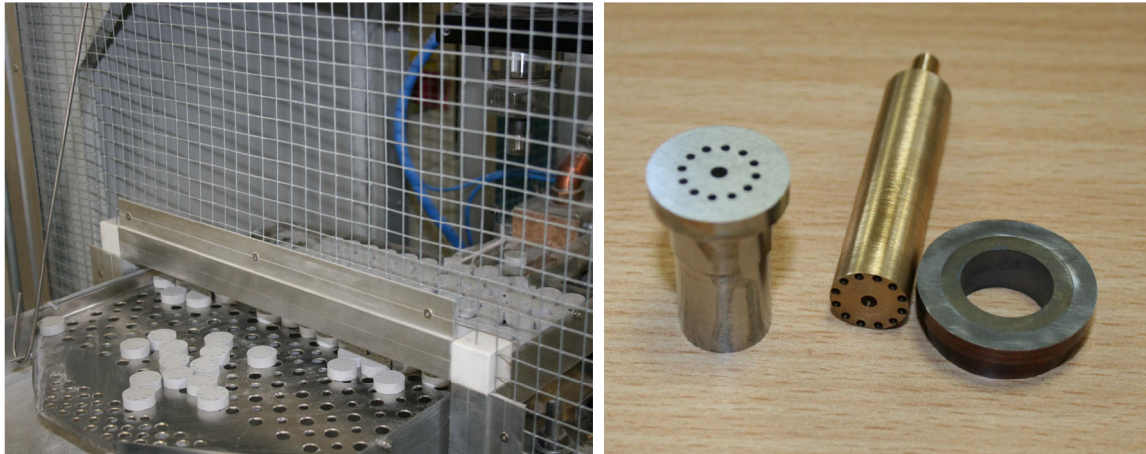


Bild 2.5: links: Herstellung von Rohlingen durch Pressen, rechts: notwendige Werkzeuge für den Pressvorgang: Ober - und Unterstempel für Spezial - Rohlinge (IL Metronic Sensortechnik)

Diese werden anschließend auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher sich die nach dem Verdampfen der organischen Bestandteile vorhandenen Hohlräume schließen. Auf diese Weise entstehen Glasformteile, sogenannte Sinterglaskörper, mit relativ geringen Formtoleranzen (1 bis 2 %) [7].

Sinterglaskörper mit hohem Aspektverhältnis von Durchführungshöhe zu Wandstärke oder Durchführungsdurchmesser stellen jedoch beim Pressen ein technologisches Problem dar. Sie werden daher aktuell aus mehreren Schichten mit geringerem Aspektverhältnis und maximal 7 mm Höhe zusammengesetzt (Mehrschichteinglasung). Dadurch können größere aneinander gereihte Gaseinschlüsse die Materialeigenschaften des Glases empfindlich mindern. Dagegen sind gleichmäßig verteilte und geschlossene Poren für die garantierte Lebensdauer bei ständigen hohen Druckschwankungen unerlässlich.

Sie sorgen dafür, dass sich entstehende Spannungsrisse im Glaskörper nicht weiter ausbreiten können und somit Festigkeit und Gasdichtheit erhalten bleiben. Erreicht wird die notwendige Porosität durch die

technologisch bedingten Hohlräume im Glaspulver. Bild 2.6 zeigt Sinterglaskörper, deren Rohlinge durch Pressen hergestellt wurden.

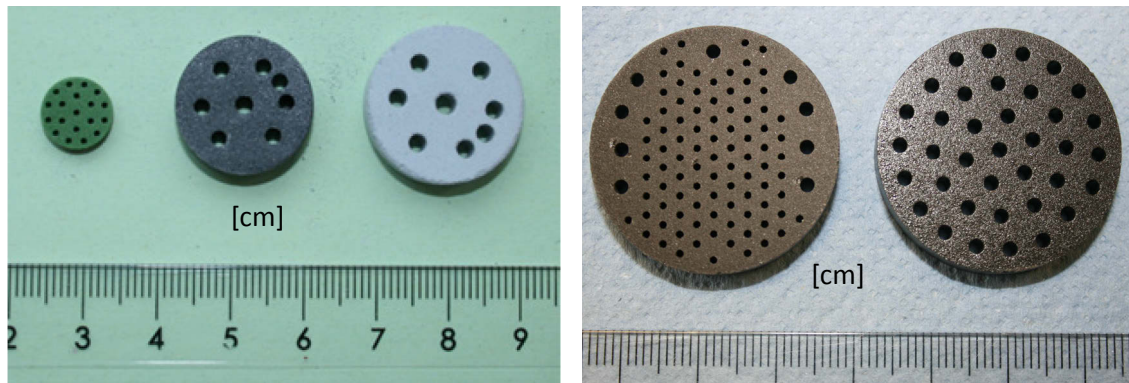


Bild 2.6: links: Sinterglaskörper durch Pressvorgang bei IL Metronic Sensortechnik hergestellt, rechts: Auftragsfertigung bei Electroglass, Mammoth, USA

Das Pressverfahren hat technologische und wirtschaftliche Grenzen. Die Werkzeugherstellung verzögert die Projektentwicklungszeiten, was sich negativ auf die Flexibilität der Produkte auswirkt. Insbesondere eine zeitnahe Herstellung von Prototypen (Rapid Prototyping) ist auf diesem Weg nicht realistisch und es gilt, sich auf die Tendenz zu Kleinserien (Rapid Manufacturing) einzustellen. Die in dieser Arbeit untersuchte Alternative, welche auf die Herstellung der Presswerkzeuge verzichtet, ist der 3D - Pulverbettldruck.

2.1.2 Sinterprozess

Sowohl die durch den Pressvorgang als auch die im Rahmen dieser Arbeit durch den 3D - Druckprozess hergestellten Rohlinge für die späteren Sinterglaskörper stellen gebundene Pulverhaufwerke dar und müssen durch einen Sintervorgang eine geschlossene Oberfläche, eine montierbare Form und Festigkeit erreichen. Sintern bedeutet im Allgemeinen die Erzeugung eines festen und dichten Körpers aus Oxidpulver durch Erhitzen und gegebenenfalls Druck [8]. Charakteristisch für diesen Vorgang ist, dass das Material nicht vollständig aufge-

schmolzen wird, sondern dass durch das Erhitzen die Oberfläche der Oxidpulverpartikel erweicht und es an deren Kontaktpunkten zu partiellen Verschmelzungen kommt und somit die äußere Form erhalten bleibt. Das Sintern von z.B. Keramiken findet durch Erhitzen auf einen Arbeitspunkt unterhalb der Schmelztemperatur statt. Sinterverfahren für Glas bauen darauf auf, dass Glas keine Schmelztemperatur hat, sondern einen sogenannten Transformationsbereich mit Viskositäten von ca. 10^{12} Pa s und eine um ca. 100 K darüber liegende Erweichungstemperatur mit Viskositäten von 10^6 bis 10^7 Pa s. Beim Sintern muss die Oberflächenschicht an den Kontaktpunkten der Pulverpartikel so viskos sein, dass eine chemische Bindung durch Verschmelzung erfolgen kann, was bei der Erweichungstemperatur der Fall ist [8] [9].

Die komplizierte Abfolge der Prozesse zwischen den Pulverteilchen beim Sintern, wird vereinfachend in vier Stadien gegliedert [10] [11]:

Anfangsstadium

In diesem Stadium findet eine Partikelumordnung aufgrund von Diffusionsprozessen statt. An den Kontaktpunkten bilden sich Materialbrücken aus, was eine Abrundung der Poren zur Folge hat. Aus dem Pulver hat sich am Ende des Anfangsstadiums ein poröser Körper als Gesamtheit von mindestens zwei ungleichmäßig gemischten Phasen (Feststoff, Poren) gebildet.

Zwischenstadium

Die Materialbrücken entwickeln sich mit fortschreitender Zeit aufgrund der Annäherung der Kristalle zu Sinterhälsen. In dieser Phase erfährt das Bauteil die größte Schwindung bei abnehmender Porosität und Porenanzahl. Ein abgebrochener Sinterhals ist in Bild 2.7 zu sehen.



Bild 2.7: REM – Aufnahme eines abgebrochenen Sinterhalses (Material: Wolfram) [10]

Die Poren bleiben weiterhin offen und unregelmäßig geformt, die Ausgangsteilchen nähern sich stärker an und bilden feste und durch Porenkapillaren unterbrochene Korngrenzen miteinander. Bei entsprechender Zusammensetzung können lokale Schmelzen wirksam werden. In Bild 2.8 sind die noch vorhandenen Korngrenzen und Beispiele für eine unsymmetrische Sinterhalsbildung durch Zusammenwachsen der Halskrümmung, die ein Verkippen der Teilchen auslöst, zu sehen [12].

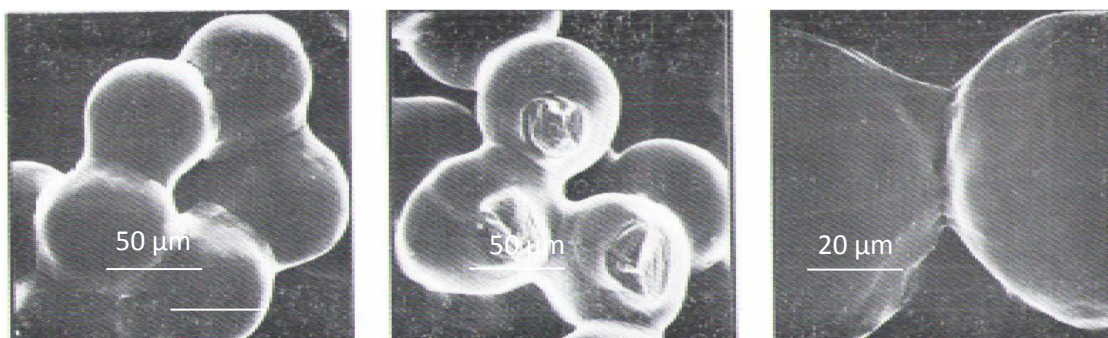


Bild 2.8: Sinterhalsbildung bei Kupferkugeln; links: Korngrenzen; Mitte: unsymmetrische Halskrümmung; rechts: Verkippen und durch Porenkapillare unterbrochene Korngrenze [12]

Endstadium

Die Verdichtung des Körpers ist so weit fortgeschritten, dass im Wesentlichen nur noch geschlossene und isolierte Poren vorliegen. Nach Beendigung der Verdichtung findet bei Abwesenheit von Schmelze ein Kornwachstum durch Rekristallisation statt. Große Körner mit konkaven Korngrenzflächen wachsen durch Aufzehrung kleinerer Körner mit konvexen Grenzflächen.

Wenn sinterungswirksame Schmelzphasen vorhanden sind, prägt sich das Wachstum der Körner optimal aus.

Übersinterung

Nach Überschreiten der Dichtsintertemperatur findet im Kornverband eine intensive Rekristallisation und innerhalb von Schmelzphasen eine wesentliche Porenvergrößerung der geschlossenen Poren sowie Annäherung an die vollständige Schmelze des Gesamtkörpers statt. Dieser Zustand ist als Überschreiten des werkstofftechnischen Optimums der Sinterung anzusehen.

Diese Stadien sind nicht scharf voneinander getrennt, sondern gehen ineinander über. Merkmale der frühen Sinterstadien werden mitunter bis ins Endstadium verschleppt. Je nach vorgegebenem Ziel kann die Sinterung technologisch auch bereits im Anfangs- oder Zwischenstadium beendet werden.

Ein wichtiger Parameter des Sinterprozesses ist der Ausgangszustand. Dabei spielen Partikelgröße, -größenverteilung und -form eine wichtige Rolle. Auf die Beschaffenheit des Bauteils haben weiterhin Sinterbedingungen wie Temperatur, Haltezeit, Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit entscheidenden Einfluss. Die treibende Kraft des Sintervorgangs ist die Differenz der freien Enthalpie von Ausgangszustand zu Endzustand, welche aus Reduzierung von Ober- und

Grenzflächenenergie infolge Kornwachstum, Porenschrumpf und Abbau von Strukturdefekten entsteht [13].

Der zur Verfestigung und Verdichtung notwendige innere Materialtransport zwischen den Pulverteilchen erfolgt nach verschiedenen Transportmechanismen und ist meist mit einer Schwindung verbunden [11]:

- Diffusion (Oberflächen-, Korngrenzen- und Volumendiffusion)
- viskoses Fließen
- Verdampfung und Kondensation

Eine Veranschaulichung der verschiedenen Transportmechanismen beim Verwachsen zweier kugelförmiger Pulverteilchen im Anfangsstadium der Sinterung wird im Bild 2.9 gezeigt:

- a) Volumendiffusion zur Kontaktfläche (mit Schwindung)
- b) Volumendiffusion zur Kontaktfläche (ohne Schwindung)
- c) Volumendiffusion zum Oberflächenbereich des Sinterhalses (mit Schwindung)
- d) Grenzflächendiffusion zum Oberflächenbereich des Sinterhalses (mit Schwindung)
- e) Oberflächendiffusion (ohne Schwindung)
- f) Kondensation von außen zugeführter Materie (ohne Schwindung)
- g) Volumendiffusion und Fließen durch äußeren Druck (mit Schwindung)
- h) Grenzflächendiffusion und Fließen unter äußerem Druck (mit Schwindung)

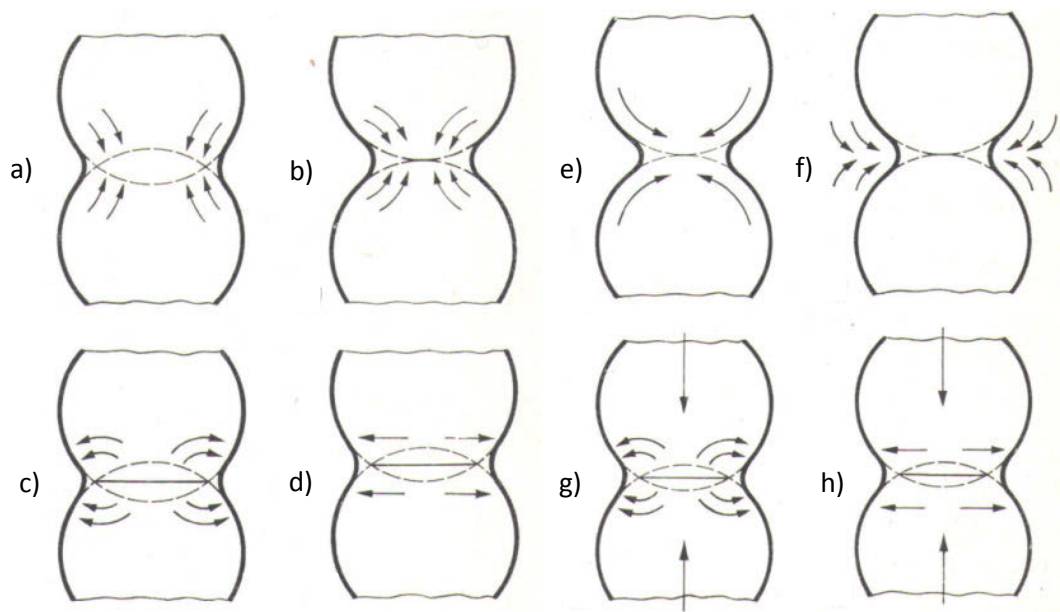


Bild 2.9: Sinterhalsausbildung und Schwindung an Kugelmodellen bei verschiedenen Stofftransportmechanismen [11]

Für die in dieser Arbeit untersuchten Glaspulver gilt das Sintermodell Glassinterung [11]. Ein Sintermodell ist eine geometrisch- anschauliche, mathematisch formulierte Darstellung der im Sinterprozess ablaufenden Vorgänge, welches auf einen definierten Zustand des Sintergutes zugeschnitten ist. Die Glassinterung ist definiert als die Sinterung eines ein- oder mehrphasigen Pulvers, wobei der Stofftransport durch viskoses Fließen erfolgt. Mathematisch lässt sich folgende Gleichung zum allgemeinen Sintergesetz formulieren:

$$\frac{x^2}{r} = \frac{3\gamma}{2\eta} \cdot t$$

(Gl. 2.1)

x	Radius des Sinterhalses;
r	Teilchenradius;
γ	spezifische Oberflächenenergie;
η	Zähigkeit;
t	Zeit.

Für die lineare Schwindung gilt die Frenkelsche Gleichung für die Sinterung mit viskosem Fließen:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{4\eta \cdot r} \cdot t$$

(Gl. 2.2)

L_0 Bezugslänge vor Sinterbeginn;

ΔL Längenänderung während des Sinterns

Beispiele der Glassinterung sind in Bild 2.10 zu sehen. Im linken Bereich ist das Erweichen des Glases durch Abrundung von Ecken und Kanten erkennbar und rechts die Sinterhalsausbildung.

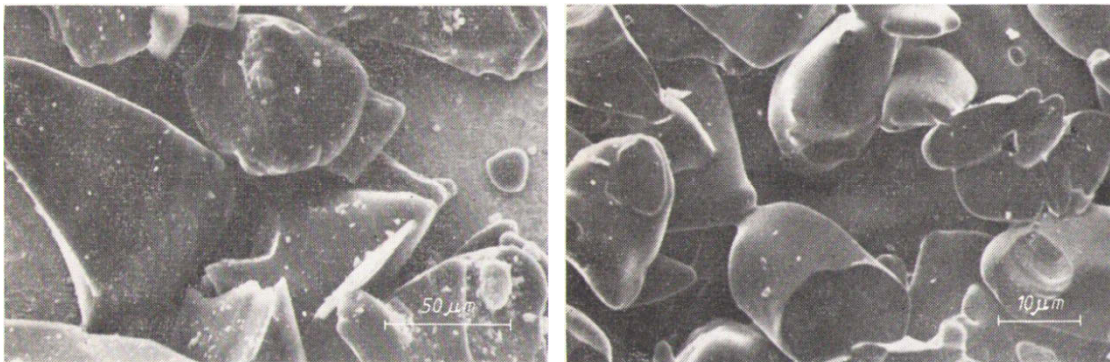


Bild 2.10: Glassinterung; links: Borosilicatglaspulver auf Pt - Unterlage, rechts: Filterfritte aus klassiertem Borosilicatglaspulver [11]

2.2 Generative Fertigungsverfahren (GFV)

Die generativen Fertigungsverfahren (GFV) werden auch als additive Fertigung oder Additive Manufacturing (AM) bezeichnet. Im Bild 2.11 ist das Übersichtsschema der GFV dargestellt.

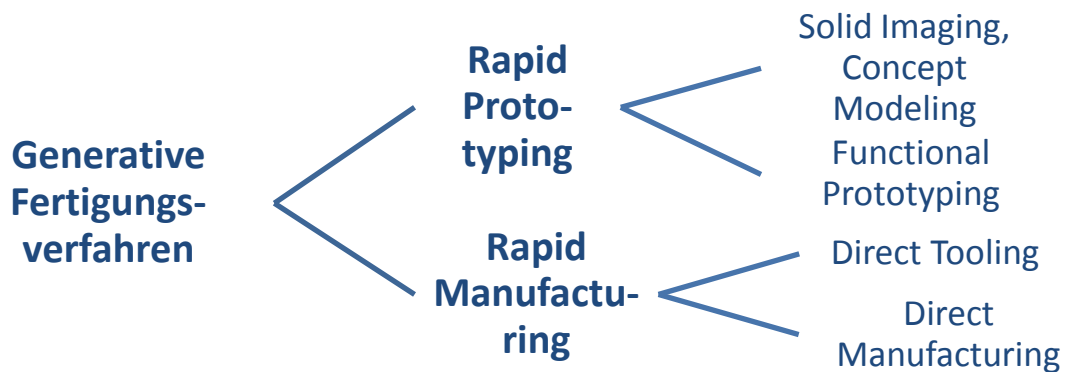


Bild 2.11: Generative Fertigungsverfahren [14]

2.2.1 Begriffsbestimmung Generative Fertigungsverfahren

Ein generatives Fertigungsverfahren ist ein automatisierter Prozess zur Herstellung dreidimensionaler Objekte aus einem 3D - CAD - Datensatz, welcher auf dem Schichtbauprinzip basiert und keine bauteilabhängigen Werkzeuge benötigt. Ursprünglich wurde dieses Verfahren als „Rapid Prototyping“ bezeichnet. In Ergänzung zu den „Subtraktiven Fertigungsverfahren“, wie Fräsen oder Drehen und den „Formativen Fertigungsverfahren“, wie Gießen oder Schmieden, stellen die „Generativen Fertigungsverfahren“ die dritte Säule der gesamten Fertigungstechnologie dar [14]. 1987, in den Anfängen der generativen Fertigungsverfahren, wurden diese „Rapid Prototyping“ oder „Generative Herstellung“ genannt, beides noch heute gebräuchliche Begriffe. In den folgenden Jahren wurden viele verschiedene Namen hinzugefügt, z. B. Desktop Manufacturing und Freeform Manufacturing. Darüber hinaus gibt es viele Kombinationen und Ergänzungen dieser Schlüsselbegriffe z.B. Desktop Manufacturing, On - Demand Manufacturing und Freeform Manufacturing.

Die Standardisierung begann aufbauend auf einigen vorläufigen Formulierungen in Deutschland in den 90er - Jahren, mit der im Jahr 2008 vom VDI, Verein Deutscher Ingenieure, veröffentlichten Richt-

linie „Rapid Prototyping“/VDI 3404/. Im Jahr 2009 begann die „American Society of Mechanical Engineers“ (ASME) in Zusammenarbeit mit der „American Society for Testing and Materials“ (ASTM) eine eigene Standardisierungsrichtlinie zu erarbeiten. In 2009 gab das Komitee F42 für Generative Fertigungsverfahren eine „Standard Terminologie für Generative Fertigungsverfahren (Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies)“ heraus [14].

2.2.2 Prinzip der generativen Fertigungsverfahren

Der Begriff „Generative Fertigungsverfahren“ beinhaltet alle Prozesse der Anordnung von Material zur Herstellung eines dreidimensionalen physischen Bauteils (part). Die technische Realisierung der GFV basiert jedoch auf Schichten und wird deshalb als „Schichtbautechnologie“ (layer - based technology oder layered technology) bezeichnet. Daher werden Begriffe wie „Generative Herstellungsverfahren“, „Additive Fertigung“, und „Schichtbautechnologie“ (layer - based technology) gleichrangig angewendet [15]. Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Begriffe **generative Fertigung bzw. GFV** weiter verwendet werden. Durch die gleichmäßige Dicke der Schichten weisen alle mittels Schichttechnologie gefertigten Bauteile einen Treppenstufeneffekt wie in Bild 2.12 (rechts) dargestellt auf.

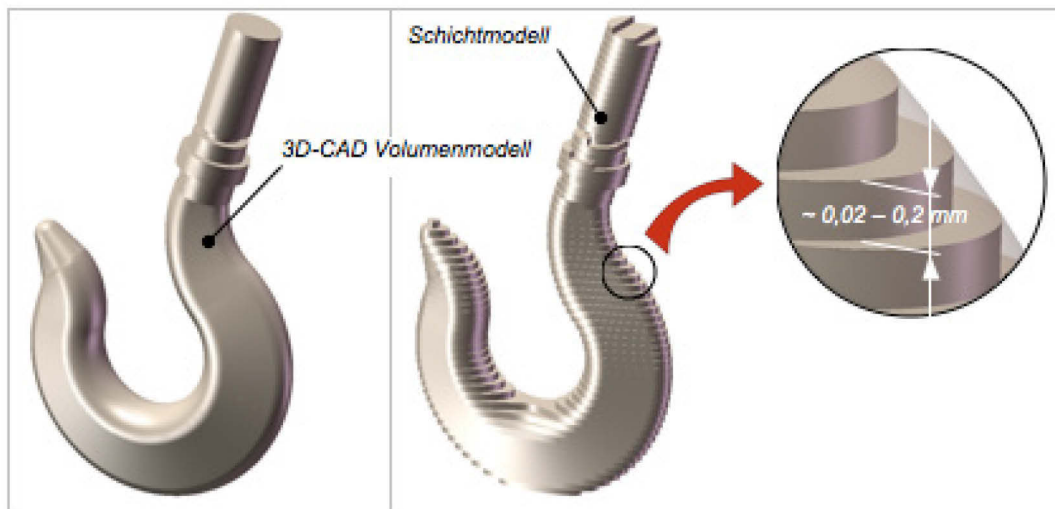


Bild 2.12: Prinzip der Schichtbauweise: Konturierte Schichten (links), 3D -Objekt erzeugt durch versetzte Schichten (rechts) [16]

GFV werden durch die in Bild 2.13 dargestellte Prozesskette charakterisiert. Der Prozess beginnt mit einem (virtuellen) dreidimensionalen CAD - Datensatz des herzustellenden Teils. In der Entwicklungsphase wird der Datensatz typischerweise mittels 3D - CAD Konstruktion (CAD), durch Scannen oder durch bildgebende Verfahren wie Computer - Tomografie (CT - Scanning) erzeugt.

Unabhängig von der Erzeugung des 3D - Datensatzes wird er im ersten Schritt mittels Computer und spezieller Software in Scheiben oder Schichten zerteilt. Das Ergebnis ist ein Satz konturierter virtueller Schichten gleichmäßiger Dicke (*.stl - Dateien).

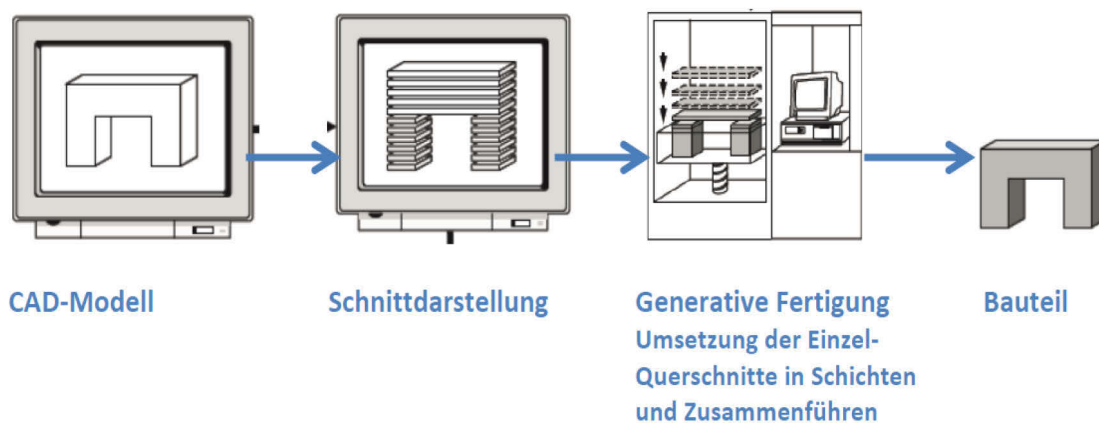


Bild 2.13: Generative Herstellungsverfahren: Prozesskette [14]

Der Datensatz, bestehend aus den Konturdaten (X - Y - Koordinaten), der Schichtdicke (dz) und der Schichtennummer (Z - Koordinate), jeder Schicht wird einer Maschine übermittelt, in welcher zwei grundsätzliche Prozessschritte je Schicht zur Erzeugung des Teils ausgeführt werden.

Im ersten Schritt wird jede Schicht nach der vorgegebenen Kontur und Schichtdicke hergestellt. Dies kann unter Anwendung verschiedener physikalischer Grundlagen erfolgen. Die einfachste Methode ist, die Kontur aus einer Folie oder einer Platte (aus)zuschneiden. Im zweiten Schritt wird jede Schicht mit der vorhergehenden verbunden und bildet dann die oberste Lage des teilweise erzeugten Bauteils. Schicht um Schicht wächst so das physische Modell von unten nach oben, bis das Teil fertiggestellt ist.

Diese Prozesskette ist für alle in der generativen Fertigung eingesetzten Maschinen gleich, Unterschiede bestehen lediglich in der Art der Erzeugung jeder einzelnen Schicht und in der Weise des Schichtenverbundes. Die gemeinsamen Eigenschaften sind die Verwendung eines 3D - Datensatzes, also eines dreidimensionalen, virtuellen Objektes, das auch als „Digitales Produktmodell“ bezeichnet wird und die gleiche Schichtstärke der gefertigten Bauteile entsprechend der

Querschnitte des Produktmodells. Prinzipiell handelt es sich also um einen 2D - Prozess und die Bauprozesse haben keine Wechselwirkung mit der Produktentwicklung. Die Maschinen können in jedem Stadium der Produktentwicklung und zur Produktion eingesetzt werden. Die Bauprozesse verwenden prozessorientierte und daher maschinenspezifische Materialien, wodurch eine enge Verknüpfung zwischen Maschine, Prozess und Baumaterial entsteht.

2.2.3 Anwendungen: Rapid Prototyping, Rapid Manufacturing und Rapid Tooling

Wie in Bild 2.8 dargestellt, werden die generativen Herstellungsverfahren in die Hauptanwendungsebenen „Rapid Prototyping “ und „Rapid Manufacturing unterteilt“. „Rapid Prototyping“ umfasst alle Anwendungen, die zu Prototypen, Modellen oder zur Visualisierung von Konzepten führen, „Rapid Manufacturing“ wird angewendet, wenn Produkte erzeugt werden.

Alle generativen Prozesse werden „Direkte Prozesse“ genannt, weil aus einem digitalisierten Prozessmodell mittels einer generativen Maschine auf direktem Wege ein physisches Objekt erzeugt wird. Die Anwendungsebene „Rapid Prototyping“ kann in zwei Unterebenen unterteilt werden: „Solid Imaging“ (Erzeugung einer dreidimensionalen Abbildung, Skulptur) und „Concept Modeling“ (Erzeugung eines Konzeptmodells) sowie „Functional Prototyping“ (Erzeugung eines Funktionsprototyps). Mit „Solid Imaging“ oder „Concept Modeling“ werden Bauteile zur Verifizierung eines Basiskonzeptes erzeugt, welche einer dreidimensionalen Abbildung oder einer Plastik ähneln und nicht belastbar sind. Sie dienen der Schaffung eines räumlichen Eindrucks zur allgemeinen Beurteilung der Proportionen (Datenkontrollmodelle).

„Functional Prototyping“ (Erzeugung eines Funktionsprototyps) wird angewendet, um Funktionen des späteren Produktes zu überprüfen oder die Produktionsentscheidung zu treffen. Die Anwendungsebene „Rapid Manufacturing“ beinhaltet Endprodukte herstellende und Bauteile liefernde Prozesse. Ein durch generative Verfahren erzeugtes Bauteil wird als Endprodukt bezeichnet, wenn es alle Eigenschaften und Funktionen aufweist, die im Produktentwicklungsprozess festgelegt wurden. Ist das erzeugte Teil ein Positiv, wird der Prozess „Direct Manufacturing“ (Direktes Herstellungsverfahren) genannt. Im Falle eines Negativs, d. h. einer Matrize, einer Form oder einer Lehre, wird der Prozess als „Direct Tooling“ (Direkte Herstellung von Werkzeugen) genannt. Aus dem „Direct Manufacturing“ resultieren Produkte, die direkt im AM - Prozess erzeugt werden (Bild 2.8). Wesentlich für die Funktion des Bauteils ist es, dass das Material und der Herstellungsprozess genau die mechanisch- physikalischen Eigenschaften erzeugen, die bei der Konstruktion festgelegt wurden.

2.2.4 Technische Durchführung

Alle möglichen Prozesse können in fünf grundlegende Familien von generativen Herstellungsverfahren eingeteilt werden. Die in Tabelle 2.1 verwendeten Bezeichnungen sind generische Bezeichnungen, kennzeichnend für die zugehörigen physikalischen Prinzipien.

Generische Bezeichnungen werden von Marktbezeichnungen unterschieden, wie in Tabelle 2.2 gezeigt.

Tabelle 2.1: Physikalisches Prinzip der Erzeugung und Konturierung der Schichten und die sich ergebenden generativen Herstellungsprozesse (Generische Bezeichnungen) (nach [14])

Schichterzeugung	Konturierung	Prozess
Polymerisation	Laser	Stereolithographie
Selektives Schmelzen oder Sintern und Verfestigen	Laser, IR - Quelle, Elektronenstrahl	Lasersintern, Laserschmelzen
Schneiden oder Fügen	Laser, Klinge, Fräsen	Layer Laminate Manufacturing
Selektives Fügen oder Kleben durch Binder	Mehrfach - Düsen Druckkopf	3D -Drucken
Selektive Anwendung thermisch aktivierbarer Phasen	Einzel -Düsen Extruder	Fused Layer Manufacturing

Tabelle 2.2: Generative Prozesse: Generische Bezeichnungen, Marktbezeichnungen und Abkürzungen (nach [14])

Generische Bezeichnung	Abkürzung	Marktbezeichnung	Abkürzung
Stereolithographie Polymerisation		Laser - Stereolithographie, Polymerdrucken	LS
Lasersintern, Laserschmelzen	LS	Selektives Lasersintern, Selektives Laserschmelzen, Elektronenstrahl -Schmelzen	SLS, SLM, EBM
Layer Laminate Manufacturing	LLM	Laminated Object Manufacturing	LOM
3D -Drucken	3DP	Dreidimensionales Drucken	3DP
Fused Layer Manufacturing	FLM	Fused Deposition Modeling	FDM

2.2.5 Ausgewählte Verfahren

2.2.5.1 *Stereolithographie*

Die Stereolithographie (SL) gilt als das erste generative Fertigungsverfahren wurde von Charles W. Hull entwickelt und 1986 zum Patent angemeldet [17]. Sie nutzt einen Laser mit ultravioletter Wellenlänge um Harze auf Epoxidbasis, oder Acrylat - und Vinyletherharze, schichtweise auszuhärten [18]. Diesen Harzen sind Beschleuniger zur schnellen Aushärtung und Photoinitiatoren zur Energieabsorption beigemischt. Beim Auftreffen des Lasers auf das flüssige Harz startet eine Polymerisation, wodurch dieses zu einem festen Kunststoff aushärtet [19]. Die Aushärtung der ersten Schicht des flüssigen Harzes erfolgt direkt auf der Plattform, welche anschließend um einen bestimmten Weg in das Harzbad abgesenkt wird. Dadurch entsteht über der ausgehärteten Schicht ein dünner flüssiger Film, welcher mit einem Abstreifer (Recoater) geglättet wird. Nun kann der Belichtungsprozess erneut starten. Dieser Ablauf wiederholt sich bis zur Fertigstellung des Modells.

Bild 2.14 zeigt ein Ergebnis dieses Prozesses. Der Bauvorgang kann Stützen erfordern, die eine sorgsame Ausrichtung des Bauteils in der Baukammer erfordern, da sie nach ihrer Entfernung Narben auf der Bauteiloberfläche hinterlassen.



Bild 2.14: Ergebnis der Laser - Stereolithografie; dünnwandig [20], ca. 10 cm x 15 cm

Zur Nachbearbeitung wird das Modell in einem Nachvernetzungs-schrank vollständig ausgehärtet.

Der Aufbau und das Funktionsprinzip einer SL - Anlage werden in Bild 2.15 gezeigt. Die Stereolithographie ermöglicht einen hohen Detaillierungsgrad und die sehr guten Oberflächen lassen einen Einsatz der Modelle auch im weit fortgeschrittenen Stadium des Produktentwicklungszyklus zu [21].

Neben dem Einsatz im Rapid Prototyping wird die Stereolithographie auch zunehmend im Bereich des Rapid Manufacturing z.B. in der Schmuckindustrie oder Medizintechnik (als Form) genutzt.

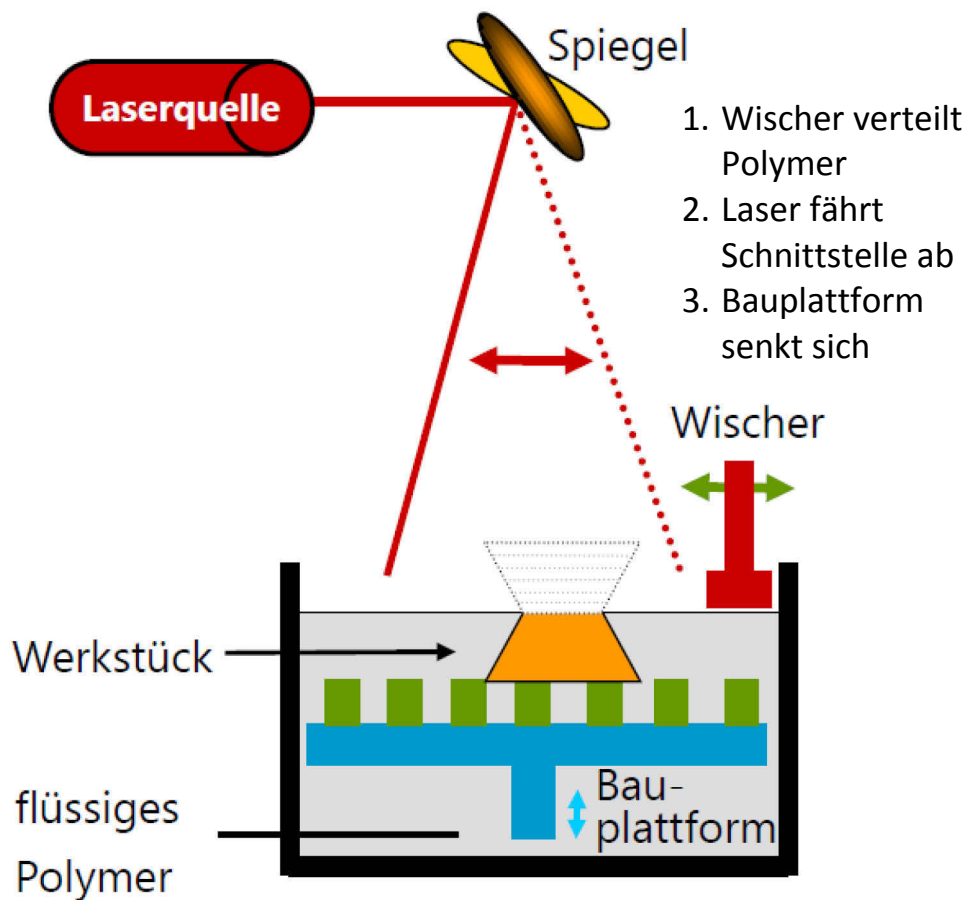


Bild 2.15: Aufbau und Funktionsprinzip der Stereolithographie (nach [22])

Derzeitige Entwicklungen in der Stereolithographie bzw. Mikrostereolithographie und Zweiphotonen - Stereolithographie beschäftigen sich unter anderem mit der Miniaturisierung von Bauteilen bzw. der gezielten Einstellung von Bauteiloberflächen. Ungefüllte Materialien weisen eine vergleichsweise geringe Festigkeit und Beständigkeit gegen temperaturbedingte Verformung auf.

Diese Eigenschaften können durch Zugabe von Mikrofasern oder kornförmigen Körpern aus Glas, Kohlenstoff oder Aluminium verbessert werden. Das Füllmaterial kann Nanopartikel aus Kohlenstoff oder keramischem Material enthalten. Typische Teile sind Konzeptmodelle oder dünnwandige, hüllenförmige Geometrien [14].

2.2.5.2 *Selektives Lasersintern*

Das selektive Lasersintern (SLS) arbeitet ebenfalls schichtweise, es kommen jedoch pulverförmige Ausgangsmaterialien zum Einsatz. Dabei sind eine Reihe von Kunststoff - und Metallpulvern sowie kombinierte Pulver verfügbar [23]. Das Ausgangsmaterial wird von einem CO₂ - Laser, Nd:YAG - Laser oder einem Faserlaser kurzzeitig stark erhitzt, sodass durch das Erreichen der Glasübergangstemperatur eine Verbindung der einzelnen Partikel erfolgt. Nach Fertigstellung einer Schicht wird die Plattform um den Betrag einer Schichtdicke abgesenkt und eine neue Pulverschicht aufgetragen. Beim anschließenden Erhitzen und Verfestigen dieser Schicht werden neben den Partikeln der aktuellen Schicht auch die der unteren Schichten verbunden. Eine Sonderform dieses Prozesses ist das indirekte selektive Lasersintern von Metallen. Dabei werden die metallischen Pulverkörner mit einem Polymer ummantelt. Während des Bauprozesses erfolgt die Verfestigung der Pulverkörner lediglich durch das Aufschmelzen des Polymers, wodurch eine geringere Laserleistung notwendig ist. Die hergestellten Grünlinge, deren strukturelle Stabilität zu diesem Zeitpunkt nur aus der Polymerbindung resultiert, werden in einem Nachbearbeitungsverfahren nachgesintert und das Polymer damit aus dem Material getrieben. Anschließend wird die verbliebene Struktur mit einem dünnflüssigen Metall infiltriert [23]. Dadurch kommt es bei der Abkühlung zur Entstehung eines soliden Metallteils. Der Prozess ist limitiert hinsichtlich Auflösung und Oberflächengüte durch die Korngröße des pulverförmigen Ausgangsmaterials und der Schichtdicke. Zudem ist der Energiebedarf ungefähr um ein Vielfaches höher als bei anderen laserbasierten Verfahren, wie z.B. der Photopolymerisation [24]. Vorteilhaft ist die Möglichkeit, Strukturen aus verschiedenen metallischen Materialien herzustellen [25]. Durch das pulverförmige Ausgangsmaterial (Korngröße < 200 µm)

sind Auflösung und Genauigkeit schlechter als bei der Stereolithographie. Auch die Oberflächengüte von SLS - Bauteilen hält dem Vergleich mit dem SL - Verfahren nicht stand. Typische Anwendungen des SLS sind der Prototypenbau (Bild 2.16) oder die Herstellung von Sandformen für den Metallguss [26]. Des Weiteren gibt es Ergebnisse zum Lasersintern von Zellträgern aus Glas - Keramik [27].

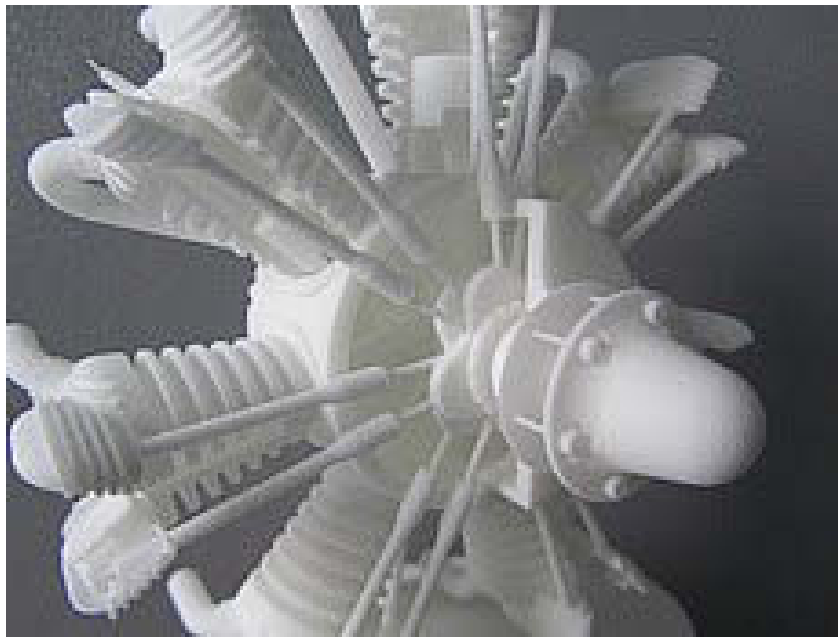


Bild 2.16: Selektives Lasersintern, SLS [28], Material: Polyamid; ca. 20 cm x 10 cm

2.2.5.3 Fused Deposition Modeling

Der Materialauftrag erfolgt beim Fused Deposition Modeling (FDM) durch Extrusion und Ablegen eines dünnen Drahtes, welcher aus einem thermoplastischen Kunststoff besteht und vor dem Auftrag aufgeschmolzen wird. Dabei kommen aufgrund der niedrigen Schmelztemperaturen Polycaprolacton (PCL) oder Acrylnitril - Butadin - Styrol (ABS) zum Einsatz. Als bewegendes Element führt ein x - y - Plotter die Austrittsdüse in der Bauebene [14]. Gemäß einem per Software aus dem 3D - Modell erstellten Bauplan, wird der Kunststoffdraht aufgetragen und schichtweise auf der Unterlage abgelegt.

Das gerade aufgetragene zähflüssige Material trifft auf bereits abgelegte Schichten und schmilzt diese lokal wieder auf, wodurch eine Verbindung der Schichten untereinander entsteht.

Dieses Verfahren läuft mit hohen Baugeschwindigkeiten und Baumaßgrößen unter Verwendung von seriennahen Materialien und eignet sich hervorragend zum Bau von großen Funktionsprototypen. Ein Nachteil ist die schwierige Herstellung filigraner Strukturen. Zudem sind an Überhängen oftmals Stützstrukturen notwendig, welche aus einem zweiten spröden oder ablösbaren Material zu fertigen sind.

In diesem Bereich sind die Anfänge der generativen Fertigung von Glas angesiedelt. Klein et al., HP Laboratories, berichteten in einer Veröffentlichung über die Verwendung von durchsichtigem Glas [29], wobei es sich um Extrusionsdruck von gemahlener Glasfritte mit organischen Bindemitteln (Polysacchariden) handelt.

Des Weiteren gibt es in der industriellen Forschung des israelischen Unternehmens micron3DP erfolgreiche Versuche der generativen Fertigung von Glas [30]. Dabei wurde Borosilicatglas mit einer Schmelztemperatur von 1600°C im formbaren Zustand gedruckt (Bild 2.17).

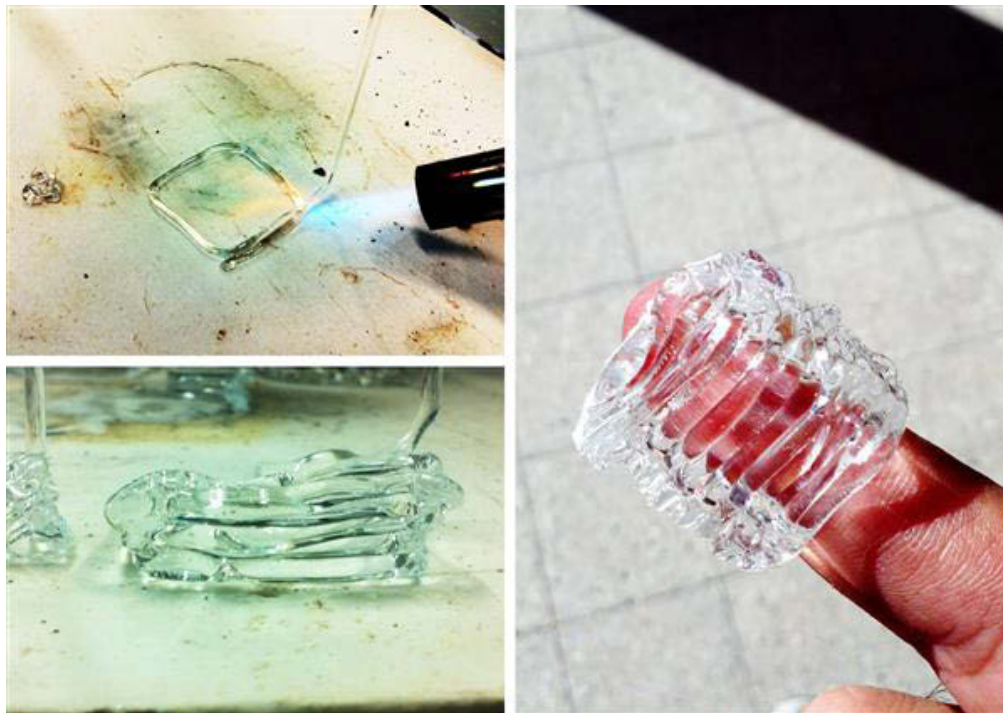


Bild 2.17: 3D - Druck von geschmolzenem Borosilicatglas [30]

Im Rahmen eines studentischen Projektes am MIT kam es zu einer ähnlichen Entwicklung. Das Resultat ist eine Anlage zur generativen Fertigung von Glas in Form eines Ofens (entspricht prinzipiell einem Extruder beim FDM Verfahren), in welchem das erhitzte Glas in einer Schicht aufschmilzt und ausgegeben wird (Bild 2.18).

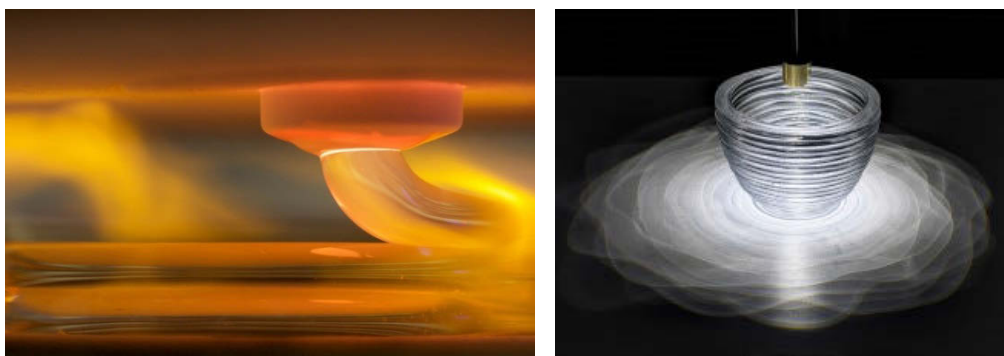


Bild 2.18: Anlage und Resultat der generativen Fertigung von Glas am MIT (Massachusetts Institut of Technology) [31, 30]

2.2.5.4 *Pulver - Binder - Verfahren – Dreidimensionales Drucken (3D - Druck; Drop on Powder Process)*

Das 3D–Drucken (3DP) ist ein pulverbasierter Prozess, der 1993 am MIT (Massachusetts Institute of Technology) entwickelt und zum Patent angemeldet wurde [32]. Der Druckvorgang (Bild 2.19) beginnt mit der Erzeugung eines Pulverbettes (3) auf der in z -Richtung beweglichen Bauplattform (2). Dieses Pulverbett dient als Fundament für das zu erzeugende Druckobjekt (7). Das Pulver wird dazu mittels einer Walze (4) von der Vorratsplattform (1) auf die Bauplattform (2) befördert. An der Position, an der das Druckobjekt entstehen soll, wird mittels eines in x - und y - Richtung beweglichen Druckkopfes (5) ein flüssiger Binder in das Pulver eingebracht. Nachdem auf diese Weise eine Schicht erzeugt wurde, wird mit der Walze (4) neues Pulver für die nächste Schicht auf die Bauplattform befördert. Dieser Prozess läuft ab, bis das Modell gedruckt ist. Als Materialien finden sehr feinkörnige Pulver und Granulate (Korngrößen $< 200\ \mu\text{m}$) mit guten Fließeigenschaften Verwendung, da diese für einen glatten Schichtauftrag essentiell sind. Gebräuchlich sind z.B. Stärke, Thermoplaste, Keramik, Gips und Metall [33]. Das 3D - Drucken ist aufgrund des einfachen Aufbaus eines der preiswertesten generativen Prozesse. Zudem ist eine große Auswahl an Pulver - Binder - Kombination verfügbar.

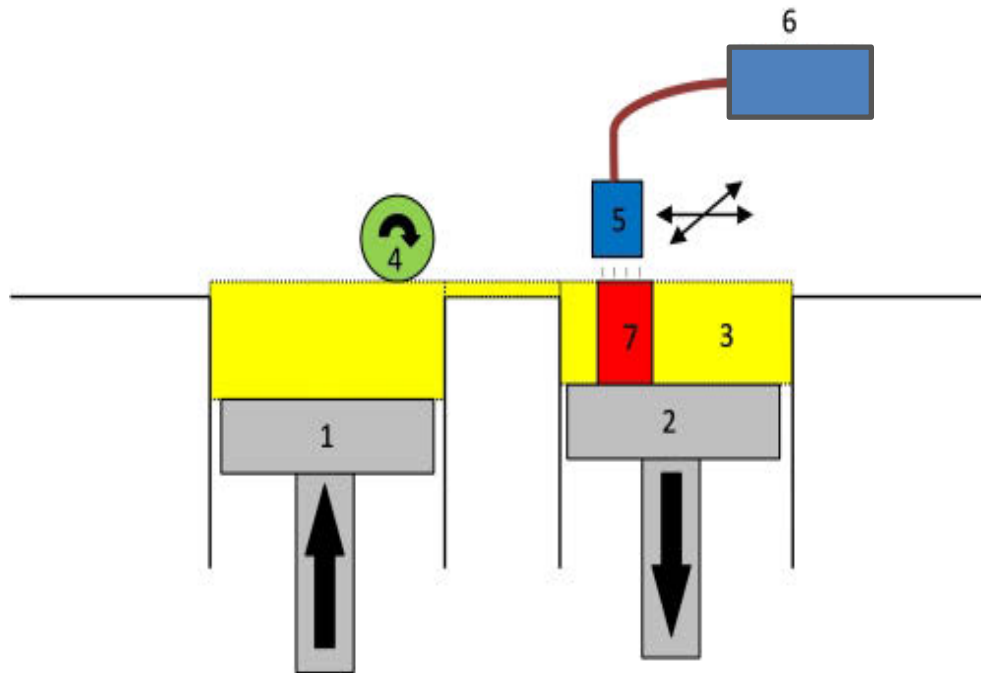


Bild 2.19: Prinzip des 3D - Drucks

Da es sich um einen „kalten“ Prozess handelt, ist mit weniger Verzug als bei beim Lasersintern zu rechnen. Jedoch ist aufgrund des Einsatzes eines pulverförmigen Ausgangsmaterials und eines Druckkopfes der Detaillierungsgrad limitiert. Sowohl Pulverfeinheit als auch Tropfengröße sind für die eingesetzten Materialien nicht beliebig verkleinerbar (s. Kapitel 3.2.).

3D - Druckverfahren findet man heute in verschiedenen industriellen Bereichen, z.B. im Rapid Prototyping als Konzeptmodelle in der frühen Phase des Produktentwicklungszyklus. Eine weitere Anwendung ist die Herstellung von Sandformen mit Furanharz als Binder für den Metallguss. Andere Beispiele für 3D - gedruckte Bauteile sind in Bild 2.20 zu sehen.

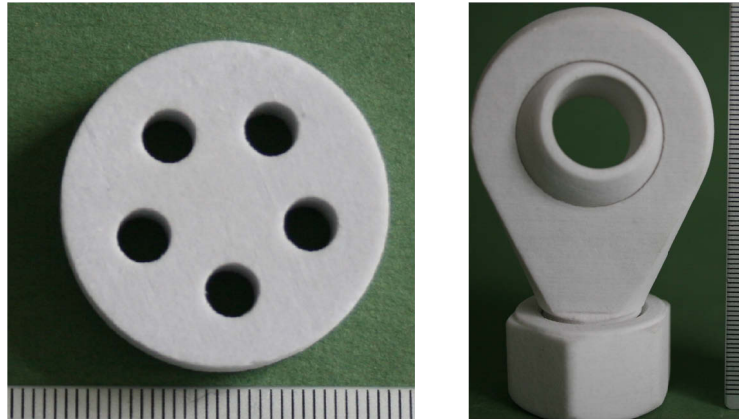


Bild 2.20: links: 3D - gedrucktes Modell für einen Sinterglaskörper, rechts: Maschinenteil Kugelkopf (Material: Gipskeramik)

Die Arbeit von C. Kottlorz, „Pulverentwicklung für das Rapid Manufacturing mit dem 3D - Druck - Verfahren“ beschäftigt sich mit dem Fließverhalten der Pulver als Kriterium für ihre Verarbeitbarkeit [34]. In Bild 2.21 sind die Mechanismen für optimales und eingeschränktes Fließen dargestellt.

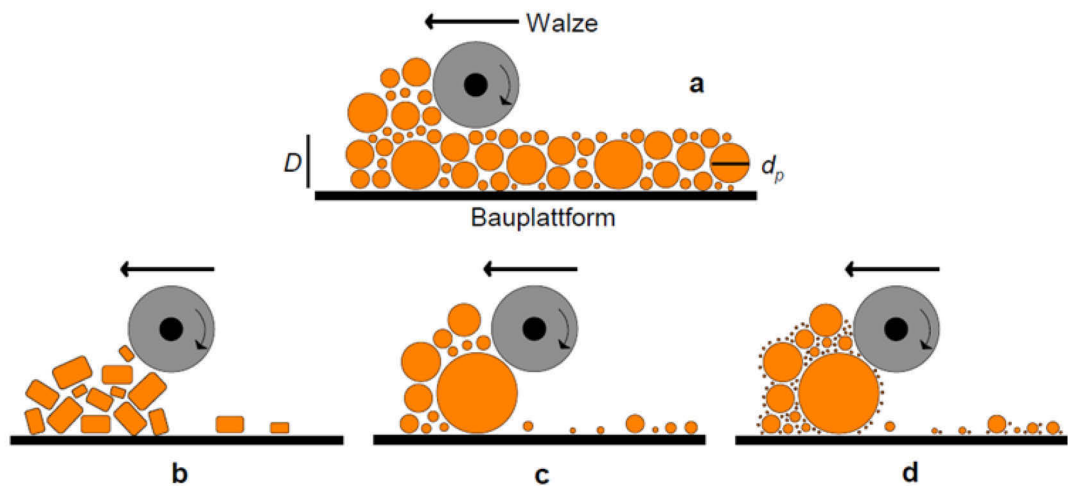


Bild 2.21: Aufrakeln einer Pulverschicht: a) optimales Fließen; eingeschränktes Fließen wegen b) unrunder, c) zu großer und d) zu kleiner Pulverkörner [34]

Die Korngrößenverteilung hat direkten Einfluss auf die Packungsdichte und sollte polydispers sein, wie in Bild 2.22 gezeigt.

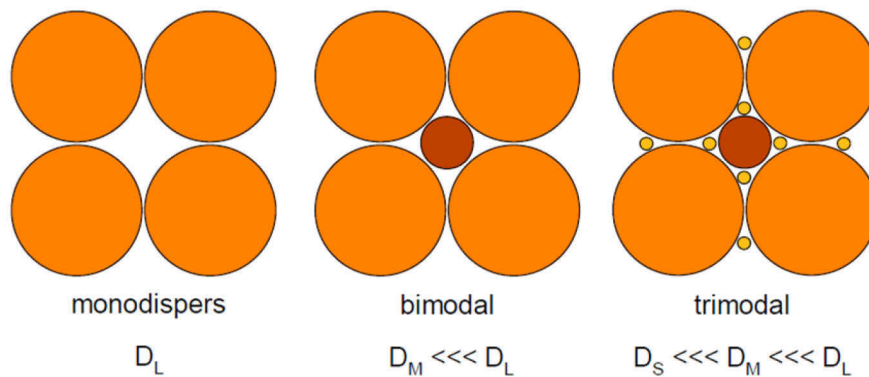


Bild 2.22: Aufbau einer Pulverlage aus gleich großen Kugeln und aus bi- und trimodal verteilten Korngrößen [34] (DL: Durchmesser großer Körner, DM: Durchmesser mittelgroßer Körner, DS: Durchmesser kleiner Körner)

Zum 3D - Drucken von Glaspulver im industriellen Bereich gibt es bislang noch keine Veröffentlichungen.

Ein Forschungsbericht der Universität Washington beinhaltet das Drucken von Glaskörpern und grundlegende Aussagen zum Mischungsverhältnis von Pulver und Bindemittel [35].

In der Biomedizin können poröse bioaktive Gläser für die Reparatur größerer Knochendefekte und für Zellträger hergestellt werden [36] [37] [38] [39].

Eine etwas weiter gefasste Studie von Gmeiner et al. beschäftigt sich mit verschiedenen generativen Verfahren wie selektivem Lasersintern und –schmelzen sowie 3D - Druck und ihrer Anwendung bei bioaktiven Gläsern und glaskeramischen Materialien für Knochenersatz und Zellträger. Hier konnten u.a. durch Pulverbettldruck von Glasgemischen grobporige würfelförmige Proben mit 20 mm Kantenlänge und Kanälen mit Durchmessern von minimal 1 mm hergestellt werden [40].

Berichte über den 3D - Druck von Keramikpulvern im medizinischen Bereich liefern anwendbare Informationen zur Druckgenauigkeit,

Pulverbeschaffenheit und zur Art und Menge des Binders. M. Klarner [41] untersucht den 3D - Pulverdruck von Calciumphosphat- Keramiken mit polymeren und anorganischen Bindersystemen, wobei hinsichtlich des Druckens von Lochzylindern von 15 mm Durchmesser von minimal möglichen Tunneldurchmessern von 0,5 mm gesprochen wird.

R. Melcher kann zum Rapid Prototyping von Keramiken (Al_2O_3 - Pulver, polymere Druckflüssigkeit und Dextrin als Binder des Pulvers) durch 3D - Drucken beitragen, dass sich Pulver, welche nach einer bimodalen Korngrößenverteilung berechnet und hergestellt wurden, günstig auf eine geringe Porosität des gedruckten und gesinterten Bauteils auswirken [42]. Der Einfluss des Dextringehaltes wird ebenso dargestellt (s. Bild 2.23).

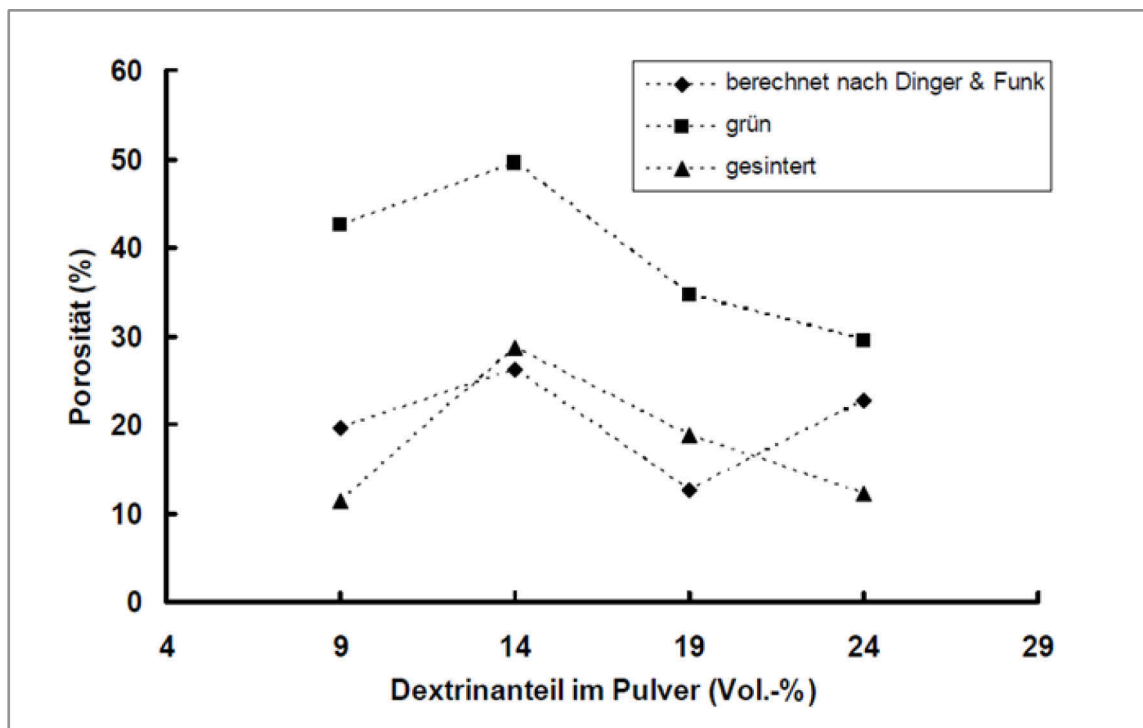


Bild 2.23: Porosität in Abhängigkeit vom Dextringehalt im grünen und gesinterten Zustand sowie aus der Granulatpulvergrößenverteilung berechnet nach Dinger und Funk [42] (Standardabweichungen im Bereich der Messpunkte)

Die Strukturentstehung beim Druckvorgang und die Verbindung der Schichten untereinander werden im Bild 2.24 anschaulich gemacht:

(A) einlagige Schicht und (B) zweilagige Schicht in einem Querschnitt durch gesintertes Material, wobei das Pulverbett sich unterhalb der punktierten Linie befindet.

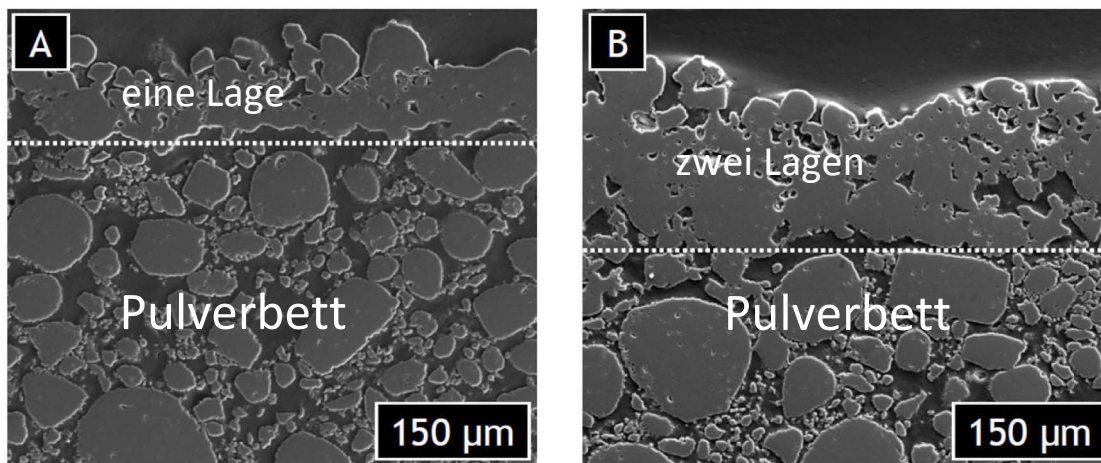


Bild 2.24: Strukturentstehung beim Druckvorgang von Al_2O_3 - Pulver, Schichtdicke 100 μm , Bindersättigung 0,35 g/cm^3 [42]; A) einlagige Schicht, B) zweilagige Schicht

S. Spath [43] dokumentiert zum Thema „Einfluss der Partikelgröße von Granulaten auf deren Verarbeitung im 3D - Druck - Verfahren und die Beschaffenheit von 3D - gedruckten Implantatkeramiken“ den Einfluss der Bindermenge auf Packungsdichte bzw. Porosität. Der optimale Sättigungsgrad des Pulvers wird mit 3 - 8 % angegeben. Der Bindereintrag stellt immer einen Kompromiss aus Grünteilfestigkeit und Trocknungszeit sowie Anforderungen wie Bauteilfeinheit, Qualität und Geometrietreue dar.

Folgende Erkenntnisse können aus dem Stand der Technik zum 3D - Pulverdruck zusammengefasst und möglicherweise auf den 3D - Druck von Glaspulvern übertragen werden:

1. Voraussetzung sind oxidische Feststoffe in Pulver - oder Granulatform mit Korngrößen $< 200 \mu\text{m}$ für das spätere Bauteil und polymere Binder für den 3D - Druck mit einer flüssigen Phase für die Teilchenbeweglichkeit im Pulverbett
2. Es sind minimale Tunneldurchmesser von 0,5 mm möglich.
3. Erforderliche Pulver - Schüttdichten für hohe Packungsdichten und geringe Porositäten der Bauteile werden durch eine polydisperse Korngrößenverteilung der Pulver erreicht.
4. Die Auflösung von Dextrin in der Druckflüssigkeit bzw. im Pulver bewirkt die Bildung einer hochviskosen Flüssigphase für Teilchenumlagerung beim Druckprozess.
5. Der polymere Binder Polyvinylpyrrolidon (PVP) stellt die Wechselwirkung mit Dextrin für die Druckbarkeit des Pulvers sicher.

2.2.6 Datenfluss und Prozessketten der generativen Herstellungsverfahren

Der Prozess beginnt mit einem fehlerfreien 3D - Datensatz, welcher alle geometrischen Informationen zur generativen Fertigung enthält und auch als virtuelles Produktmodell bezeichnet wird. Sollte der Bauprozess das Stützen der Bauteile erfordern, werden diese mit separaten Programmen erzeugt und als Bestandteil des Datensatzes behandelt. Der Datensatz muss ein geschlossenes 3D - Volumenmodell repräsentieren. Die Schnittstelle (das Daten - Interface) zwischen der Erzeugung des Datensatzes und der Prozesskette ist das sogenannte „Front - End“. Es markiert den Anfangspunkt des generativen Herstellungsverfahrens, wie in Bild 2.25 gezeigt.

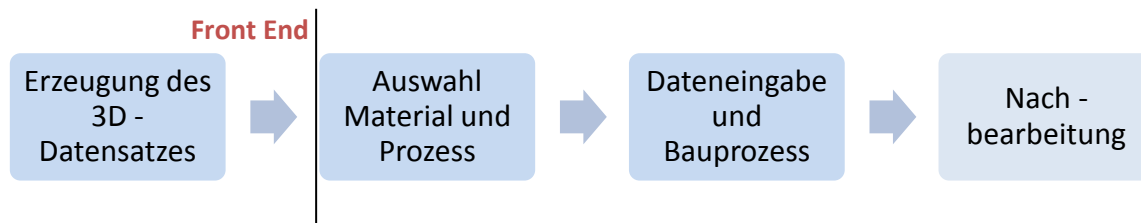


Bild 2.25: Allgemeine generative Prozesskette [14]

Das STL - Format ist das Standard Format zur Übertragung von Daten für die generative Fertigung. Um für ein Bauteil einen STL - Datensatz zu erhalten, werden sowohl dessen kontinuierliche innere als auch äußere Freiform - Oberfläche durch Dreiecke angenähert. Dieses Verfahren wird Triangulation oder Tessalation genannt. Für eine optimale Wiedergabe schmiegt sich die Dreiecksfläche an die Oberfläche des Bauteils, indem Dreiecke unterschiedlicher Größe verwendet werden. Dabei werden große Dreiecke in wenig gekrümmten oder flachen Bereichen und kleine Dreiecke in stark gekrümmten Bereichen verwendet.

Jedes Dreieck wird nur durch die Koordinaten der drei Eckpunkte (x, y, z - Werte) und einem die Orientierung der Oberfläche definierenden Normalenvektor beschrieben. Mithilfe der Dreiecke kann der Datensatz auf einfache Weise in jeder gewünschten z - Koordinate geschnitten werden, um die Konturen jeder Schicht zu erhalten (s. Bild 2.26). STL hieß anfänglich „Standard Transformation Language“, wird jedoch heute aufgrund seiner engen Verknüpfung mit generativen Herstellungsverfahren als „Stereolithography Language“ bezeichnet. Die entsprechende File - Extension ist .stl. Das STL - Format kann aus nahezu jedem 3D-CAD - System und jeder Scanner Software direkt exportiert oder aus den 3D - CAD - Daten mittels Rapid Prototyping Software ermittelt werden. STL - Datensätze können von jeder Maschine der generativen Fertigung importiert und

verarbeitet werden [14]. Der besondere Vorteil der STL - Formulierung besteht darin, dass ein Dreieck in einfacher Weise an jeder gewünschten Koordinate geschnitten werden kann und somit die Möglichkeit besteht, den STL - Datensatz entsprechend der vom Prozess hergestellten Schichtdicke zu slicen (in Schichten zu schneiden). Einige Prozesse erlauben angepasstes Slicen, das ebenfalls auf der Triangulation beruht. Das Slicen auf der Grundlage von Dreiecken kann unabhängig vom ursprünglichen CAD - Datensatz erfolgen, was als weiterer Vorteil betrachtet wird, da nicht das komplette CAD - Modell sondern nur das STL - Modell übertragen werden muss.

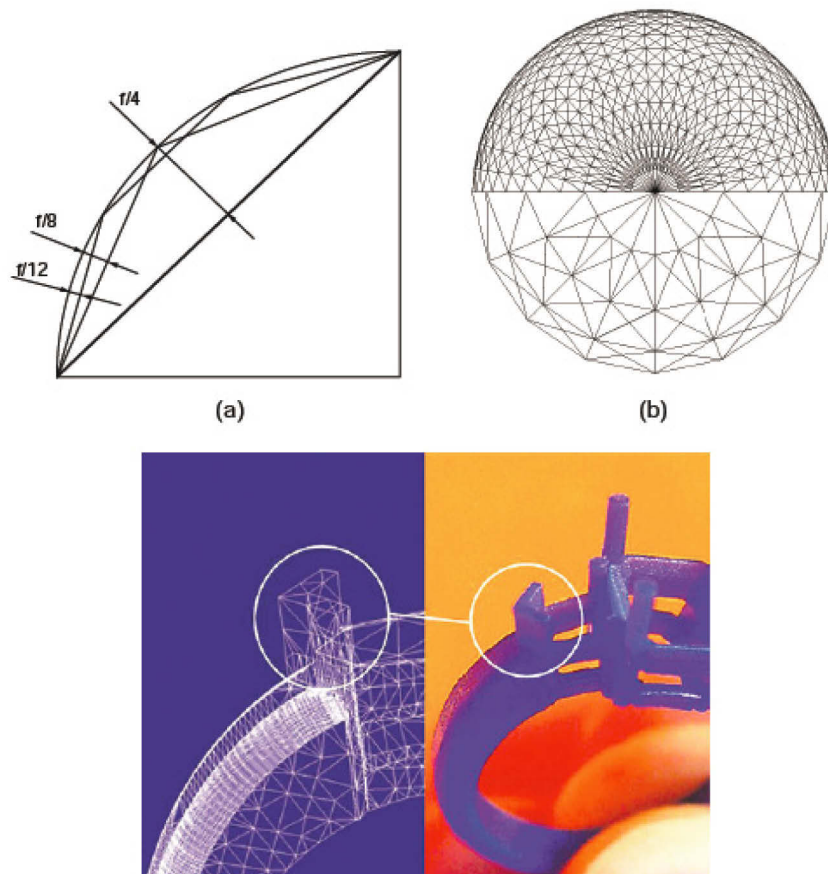


Bild 2.26: Triangulation; Prinzip (a) und Auswirkung unterschiedlicher Dreiecksgrößen (b) auf einer Kugel (oben) und auf einem technischen Teil (unten) [14]

3 Materialien und Methoden

Das in dieser Arbeit verwendete Materialsystem besteht aus Glaspulvern verschiedener Zusammensetzungen und einem Bindersystem, welches sich aus dem in das Glaspulver eingebrachten organischen Bindemittel Dextrin und der Druckflüssigkeit, in Form einer wässrigen Lösung des Polymers 2 - Pyrrolidon (2 - Py), besteht. Alle Materialien werden in diesem Kapitel eingehend erläutert. Versuche im Vorfeld dieser Arbeit auf der Grundlage von dokumentierten Versuchen anderer Forschergruppen [30] [44] zum 3D - Drucken von Glaspulver (nicht - technische Anwendungen) mit einem organischen Bindemittel als Druckflüssigkeit ergaben einen nicht vertretbaren Druckkopfverschleiß und nicht ausreichende Geometrietreue. Hingegen wurden auf dem Gebiet des 3D - Drucks von keramischen Pulvern übertragbare Ansätze gefunden [42] [43] und mit dem o.g. Materialsystem weiterverfolgt.

3.1 Glaseigenschaften

In dieser Arbeit wurden zwei Barium - Alkalisilicatglaspulver (Firma Electroglass, USA) angewendet, welche im Folgenden als Glaspulver GP1 und GP1a bezeichnet werden. Des Weiteren wurden ein Barium - Alkaliborosilicatglaspulver (Firma Corning: GP2) und zwei Alkaliborosilicatglaspulver (Firma Corning: GP3 und Firma Electroglass: GP 4) verwendet, deren physikalische Eigenschaften laut Herstellerangaben in Tabelle 3.1 aufgeführt sind (LAK: linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient, ρ : Dichte). Diese Glaspulver wurden speziell für das Einschmelzen von Eisen – Nickel - Legierungen (GP1 und GP1a) und von Nickel – Kobalt - Legierungen (GP2, GP3, GP4) entwickelt (s. auch Kapitel 2.1) und werden u.a. mit Hilfe des Pressverfahrens verarbeitet.

**Tabelle 3.1: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Glaspulver
(Herstellerangaben)**

Glaspul- ver (GP)	LAK [10^{-6} K^{-1}]	ρ [gcm ⁻³]	Trans- forma- tions- punkt [°C]	Obere Kühl- tempe- ratur [°C]	Erwei- chungs- punkt [°C]	Verar- bei- tungs- tempe- ratur [°C]	Sieb - klassie- rung [μm]
GP1	8,62	2,53	434	474	663	900	< 88
GP1a	8,62	2,53	434	474	663	900	< 149
GP2	4,6	2,27	436	480	712	1000	< 149
GP3	5,2	2,29	472	512	718	1000	< 165
GP4	6,4	2,27	437	482	716	1115	< 149

Die Barium - Alkalisilicatglaspulver (GP1 und GP1a) sind ein spezieller Fall in der Gruppe der Alkali - Erdalkali - Silicatgläser, welche sich allgemein im gekennzeichneten Bereich „technische Gläser“ im Phasendiagramm des Dreistoffsystems $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ in Bild 3.1 wiederfinden. Nach den in Tabelle 3.2 vergleichsweise zusammengestellten chemischen Zusammensetzungen einiger Alkali – Erdalkali - Silicatgläser ist der Austausch von CaO zugunsten von BaO im Falle des Barium- Alkalisilicatglases erkennbar, womit die Viskosität bei hohen Temperaturen erhöht wird. Diese Gläser werden als „längere“ Gläser bezeichnet.

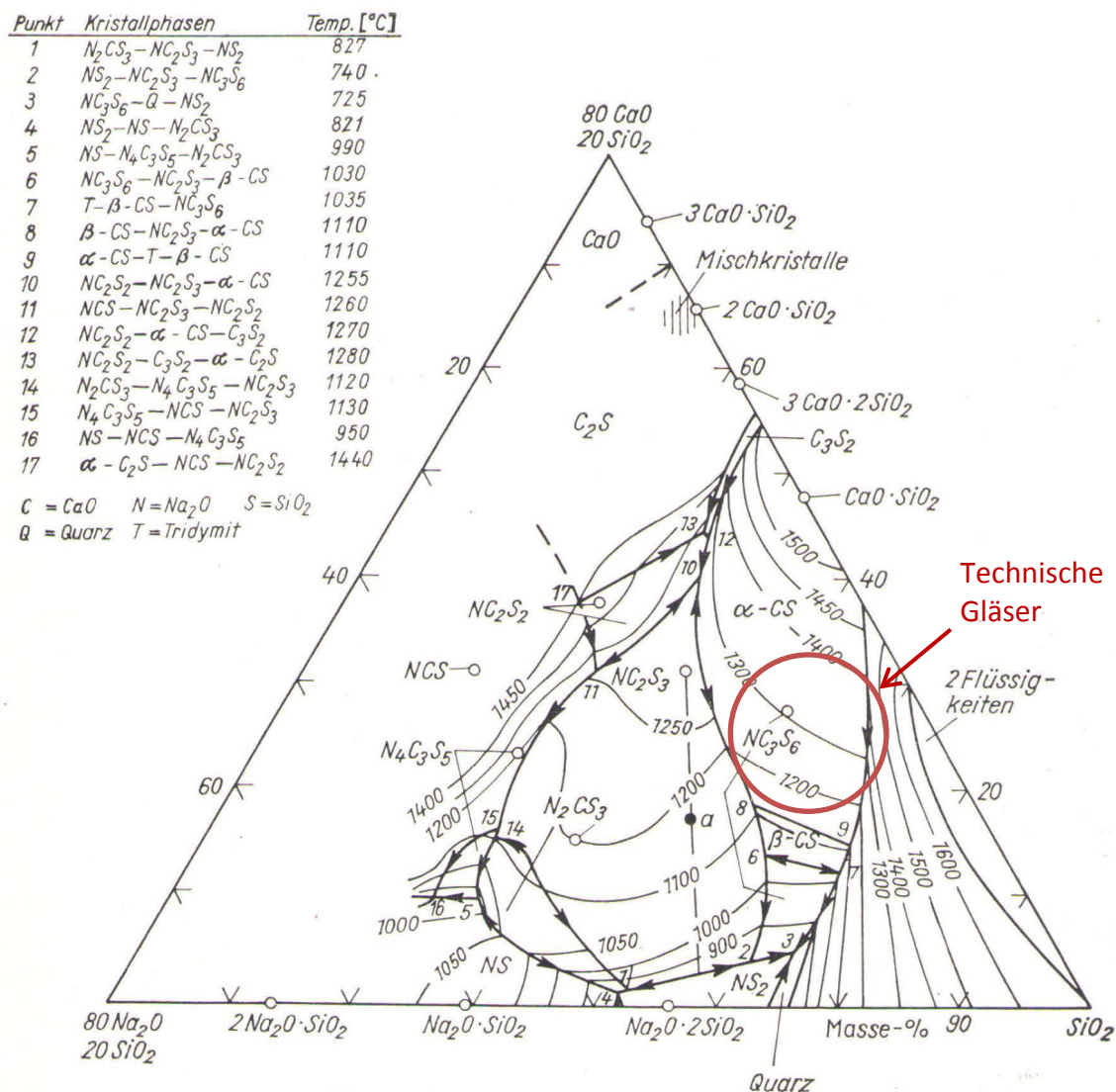


Bild 3.1: Phasendiagramm des Dreistoffsystems $Na_2O - CaO - SiO_2$ (Masse %) [45]

Mit wachsendem BaO/CaO - Verhältnis steigen der Brechungsindex und der elektrische Widerstand des Glases. Sowohl ein MgO - als auch ein BaO - Zusatz verringern die Entglasungserscheinungen [46]. Die erwähnten Eigenschaftsänderungen ermöglichen den Einsatz des Barium - Alkalisilicatglases als Einschmelzglas für Druckeinglasungen (s. Kapitel 2.1).

Tabelle 3.2: Chemische Zusammensetzung von Alkali -Erdalkali -Silicatgläsern im Vergleich zum Bariumalkalisilicatglas GP1/1a (Masse %) [46]

	Zusammensetzung [%]										
	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	B ₂ O ₃	BaO	Al ₂ O ₃	PbO	Li ₂ O	SrO
GP1, 1a (Datenblatt)	64,26	7,18	6,35	0,36	0,14	2,84	13,8	2,36	0,01	2,57	0,13
Thüringer Apparatglas	68	13	4	9	-		-	5,5			
Behälterglas	72	15,5	0,4	8,5	2		-	1,4			

Das Barium - Alkaliborosilicatglaspulver (GP2) und die Alkaliborosilicatglaspulver (GP 3 und GP4) finden sich als Äquivalente zu technischen Spezialgläsern für vakuumtechnische Einschmelzungen im Dreistoffsystem SiO₂ - B₂O₃ - Na₂O wieder. Das dazugehörige Phasendiagramm ist in Bild 3.2 dargestellt. Übliche Borosilicatgläser liegen im Ausscheidungsfeld des Tridymits. Die chemische Zusammensetzung der verwendeten Alkaliborosilicatgläser ist aus Tabelle 3.3 ersichtlich, wobei das Barium - Alkaliborosilicatglaspulver entsprechend seiner Bezeichnung einen Barium - Anteil besitzt und die Alkaliborosilicatglaspulver nicht.

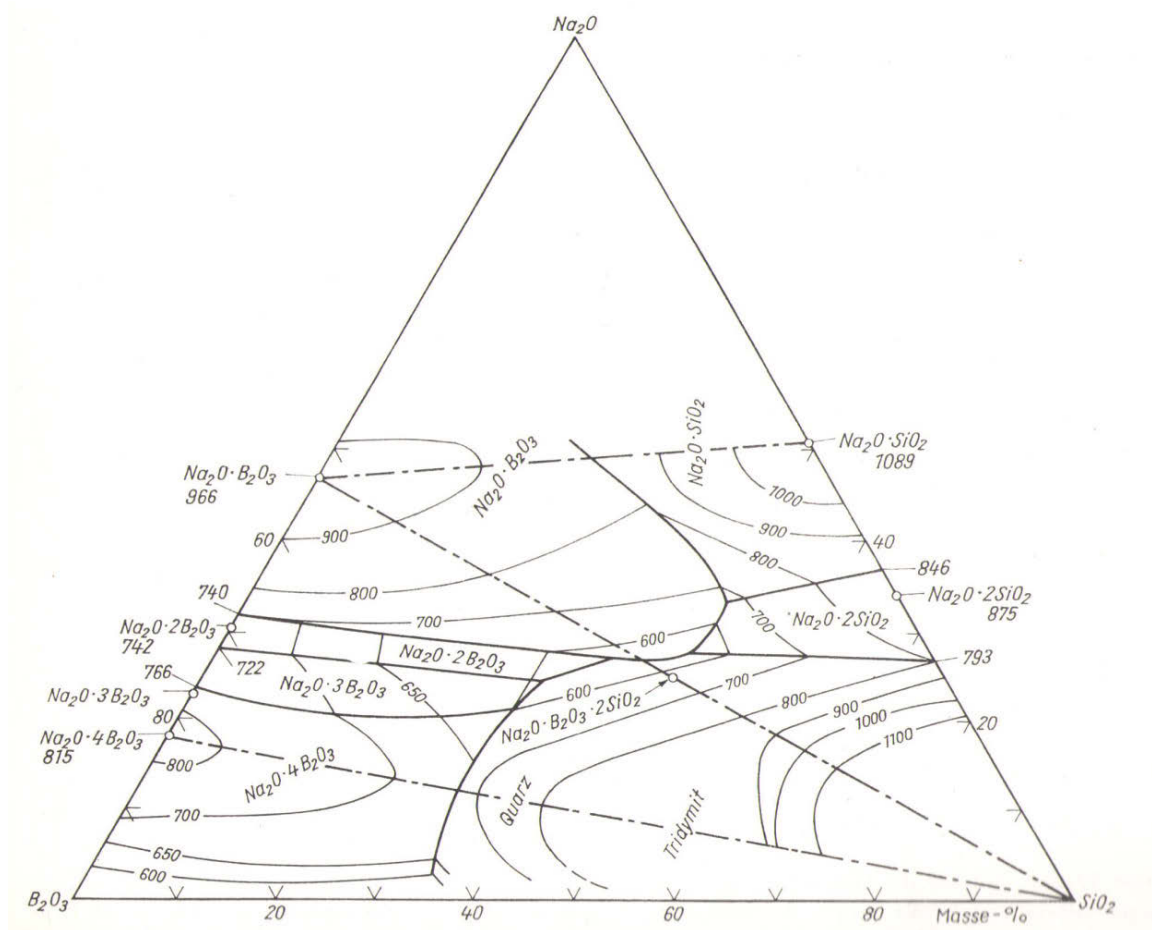


Bild 3.2: Phasendiagramm des Dreistoffsystems SiO₂ -B₂O₃ -Na₂O (Masse %); [45]

Zum Vergleich und zur Einordnung sind die Zusammensetzungen von Vycor¹ - und Duran² - Glas zusätzlich aufgeführt. Der wichtigste Vorteil der Borosilicatgläser besteht darin, dass sie die Realisierung von Ausdehnungskoeffizienten zwischen 3 und $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ gestatten und trotzdem mit Prozesstemperaturen unter 1600°C schmelzbar sind.

Tabelle 3.3: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Alkaliborosilicatgläser sowie Vycor¹ - und Duran² - Glas nach Herstellerangaben (Masse %)

	Zusammensetzung [%]				
	SiO ₂	Na ₂ O/K ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO/MgO/BaO	B ₂ O ₃
GP2/4	65	2 – 3	8	3	18
GP3	70–80	4 – 8	2 – 7	0 – 5	7 – 13
Vycor	95 – 98	0,3 – 0,6			2,5 – 3,5
Duran	81	4	2		13

In geringen Mengen wird B₂O₃ meist als Schmelzbeschleuniger eingeführt, vorzugsweise in Gläser, die viel Al₂O₃ enthalten (z.B. bei Thüringer Apparategläsern, s. Tabelle 3.2) oder wenig Alkalioxide.

B₂O₃ erniedrigt die Viskosität einer Silicatschmelze bei hohen Temperaturen in ähnlicher Weise wie Na₂O oder CaO und hat auf die Viskosität in der Nähe des Transformationsbereiches nur geringen steigenden Einfluss. Andererseits führt B₂O₃ nicht zu gleicher Verschlechterung der chemischen Eigenschaften wie Na₂O oder zu gleicher Verschlechterung der Kristallisationseigenschaften wie CaO. Eine Substitution von Na₂O oder CaO durch B₂O₃ führt zu einer wesentlichen Erniedrigung des Ausdehnungskoeffizienten von z.B. $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auf den o.g. Wert von 3 bis $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [46] [47].

3.2 Pulvereigenschaften

Pulver sind disperse Systeme (fest in gasförmig) ungleichmäßig geformter Partikel, wobei die disperse Phase eine so hohe Konzentration

¹ Vycor - Glas wird nach dem gleichnamigen Verfahren hergestellt und entsteht über einen Entmischungsschritt als fast reines Quarzglas [156] [157].

² Duran - Glas als spezielles Borosilicatglas besitzt hohe chemische Resistenz, geringe Wärmeausdehnung und hohe Temperaturwechselbeständigkeit [158].

on besitzt, dass es zum Kontakt der einzelnen Partikel kommt [48] [49].

Alle Glaspulver wurden ausgewählt, weil sie entweder in der Produktion und Entwicklung eingesetzt werden oder in ihren Eigenschaften eingesetzten Glaspulvern entsprechen. Für ihren Einsatz als Material für die Fertigung von Sinterglaskörpern nach dem Pressverfahren sind allerdings der Zusatz eines Bindemittels und die Granulierung der Pulver notwendig.

Vorversuche mit granuliertem und Methylcellulose als Binder enthaltenem Barium - Alkalisilicatglaspulver ergaben, dass ein derartig vorbehandeltes Pulver für den 3D -Druckprozess ungeeignet ist.

Aus diesem Grund wurden vom Hersteller gesiebt und klassiert angelieferte, reine Glaspulver eingesetzt. Die optische Charakterisierung (s. Bild 3.3) erfolgte mittels Stereomikroskop (Zeiss: Stemi 508).

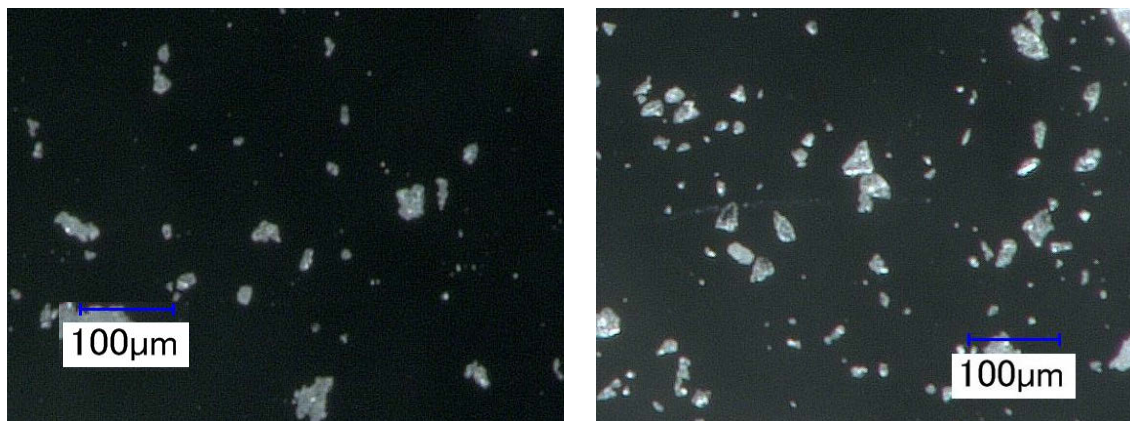


Bild 3.3: Stereomikroskopische Aufnahmen: Barium - Alkalisilicatglas (GP1, links) und Barium - Alkaliborosilicatglas (GP3, rechts)

Die Untersuchung der Oberflächen einzelner Pulverpartikel wurde mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM Bruker dimension edge, Scan Asyst) am Fachgebiet Anorganisch - Nichtmetallische Werkstoffe der TU Ilmenau durch Frau Dr. Brokmann vorgenommen. Die AFM -

Untersuchungen erfolgten sowohl im Höhenmodus als auch im Adhäsionsmodus. Im Höhenmodus wird die AFM - Spitze (Cantilever) in einem festgelegten Raster über die Partikeloberfläche geführt und eine Oberflächentopographie abgebildet.

Beim Peak Force Tapping im Adhäsions - Modus wird durch die direkte Bestimmung von Abreißkräften bei Rückzug des Cantilevers von der Probenoberfläche ein Oberflächenkontrast erzeugt.

Die AFM - Untersuchungen wurden durchgeführt, um einen möglichen Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit der Glaspulverpartikel auf die Verarbeitung darstellen zu können (s. Kapitel 4.1.1.). Bild 3.4 zeigt den Oberflächenkontrast eines Glaspulverpartikels des Glaspulvers GP1. Die Umrechnung der Maßstabsangaben von mV in nm erfolgt durch eine programminterne Auswertungstabelle.

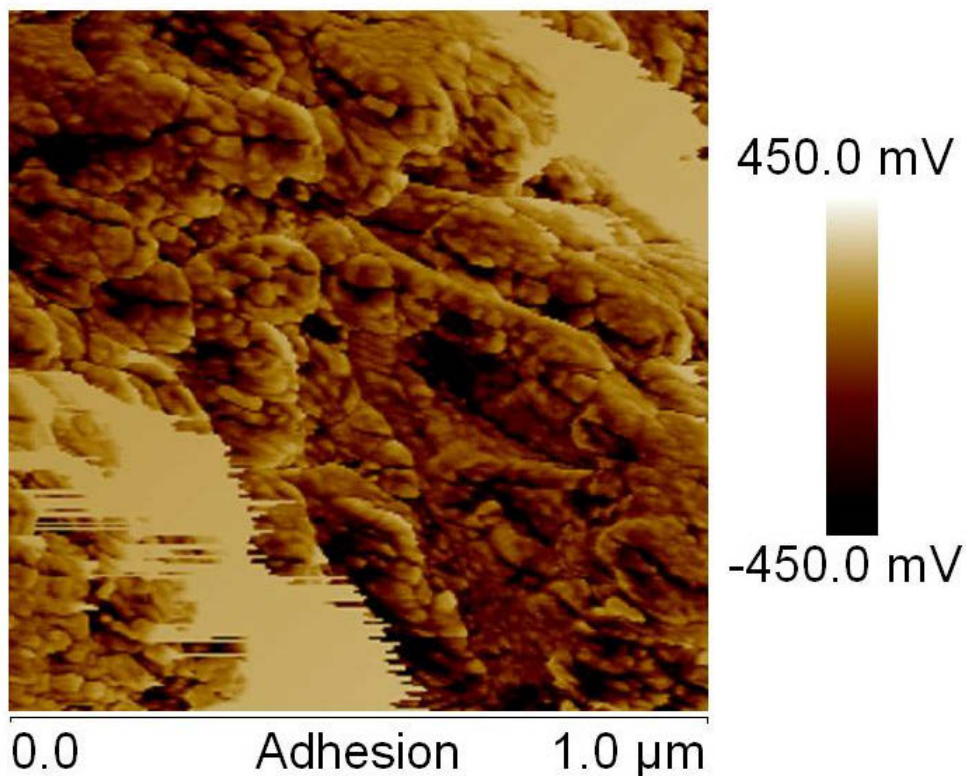


Bild 3.4: AFM -Aufnahme des Oberflächenkontrastes eines Glaspulverpartikels des Glaspulvers GP1

Die Klassierung der Glaspulver (s. Tabelle 3.1) entspricht den aus der Literatur empfohlenen Korngrößen für den 3D - Pulverdruck [34] [41] [42] [43] [50].

Um den Einfluss der Korngröße auf den 3D - Druckprozess und die herzustellenden Glaskörper zu bewerten, müssen Pulvereigenschaften definiert und anschließend die passenden Prüfverfahren festgelegt werden [51] [52] [53] [54].

Die Charakterisierung von Pulvern kann sowohl über die Eigenschaften der Einzelpartikel als auch über die der Gesamtheit der Partikel erfolgen [55]. Eigenschaften der Einzelpartikel sind z.B. die geometrischen Merkmale Form und Größe. Besteht ein monodisperses Pulver aus kugelförmigen Partikeln, ist die Größe der Partikel durch den Kugeldurchmesser eindeutig definiert. Nicht granuliertes Glaspulver sind jedoch weder monodispers noch kugelförmig, wodurch Analyse und Validierung von Partikelform und -größe erschwert werden. Um eine Angabe zur Partikelgröße zu machen, können verschiedene Merkmale wie Oberfläche, Masse, Volumen, Projektionsfläche und Sinkgeschwindigkeit gemessen werden. Aus diesen Messwerten können Äquivalentdurchmesser für Partikel abgeleitet werden, welche dieselben physikalischen Eigenschaften wie das gemessene, unregelmäßig geformte Partikel besitzen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Glaspulver wurden hinsichtlich der Korngrößen - und Korngrößenverteilungen mittels eines speziell entwickelten optischen Verfahrens untersucht. Die Eignung dieses optischen Verfahrens wurde mittels Laserdiffraktometrie nachgewiesen [56]. Bei der Laserdiffraktometrie wird der Effekt ausgenutzt, dass unterschiedlich große Partikel monochromatisches Licht unterschiedlich stark beugen [57]. Aus dem Gesamtspektrum, welches eine Mischung von Partikeln verschiedener Durchmesser erzeugt, kann dann mit Hilfe der Kenntnis theoretischer Beugungsmuster und De-

tektorcharakteristik die Korngrößenverteilung (KGV) bestimmt werden.

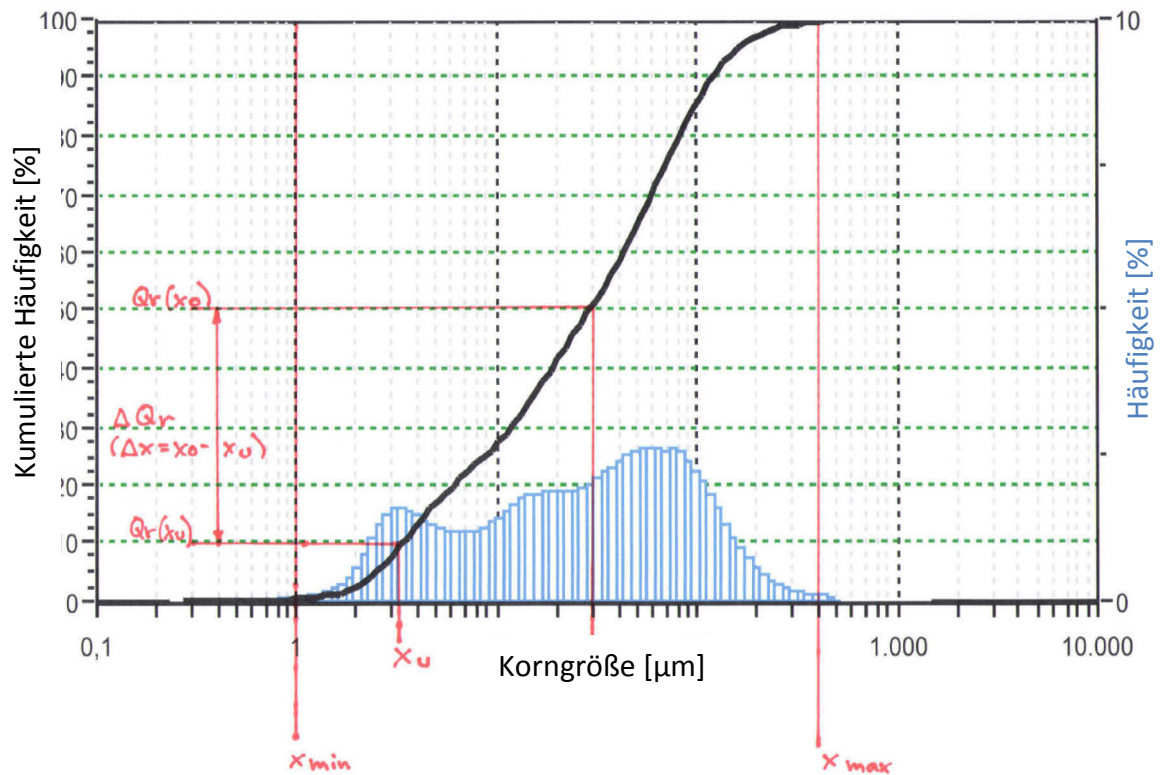


Bild 3.5: Korngrößenverteilung des Alkaliborosilicatglasspulvers (GP3) mit Laserdiffraktometrie

Die Darstellung der Verteilung Q_r erfolgt nach folgender Formel (s. Bild 3.5):

$$Q_r = \frac{\text{Menge aller Partikel } x \leq x_i}{\text{Menge aller Partikel}}$$

(Gl. 3.1)

x Durchmesser der Menge aller Partikel;
 x_i betrachteter Durchmesser

Dabei werden verschiedene Mengenarten unterschieden:

- Anzahl: $r = 0$;
- Länge: $r = 1$;
- Fläche: $r = 2$;
- Volumen: $r = 3$ (häufigste Variante).

Das optische Verfahren baut auf einer Bildauswertungssoftware auf. Begonnen wird mit einem Stereomikroskop - Bild geeigneter Vergrößerung, welches eine sorgfältige Präparation der Pulverkörner voraussetzt [58].

Dieses wird eingelesen und unter Berücksichtigung der Partikelform erfolgt die Auszählung und Einteilung der Partikel in Größenklassen sowie die Darstellung der Korngrößenverteilung in einer Normalverteilung (vgl. Bild 3.6), aus welcher dann eine Summenverteilung (s. Bild 3.7) errechnet werden kann [59].

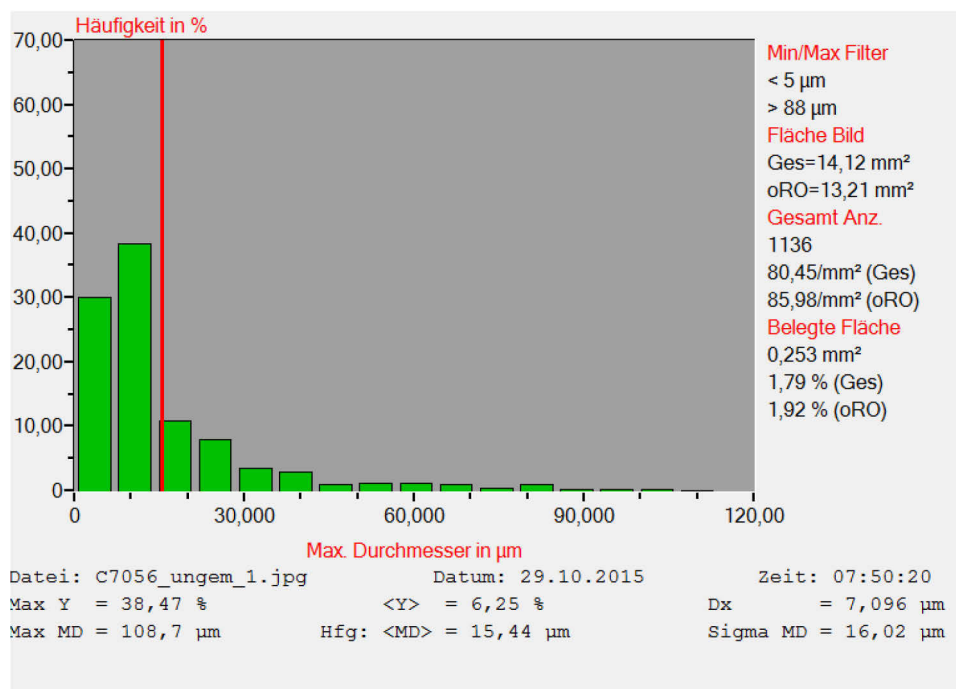


Bild 3.6: Korngrößenverteilung des Alkali -Borosilicatglaspulvers in der Darstellung mit „PicEdCora“ als Normalverteilung

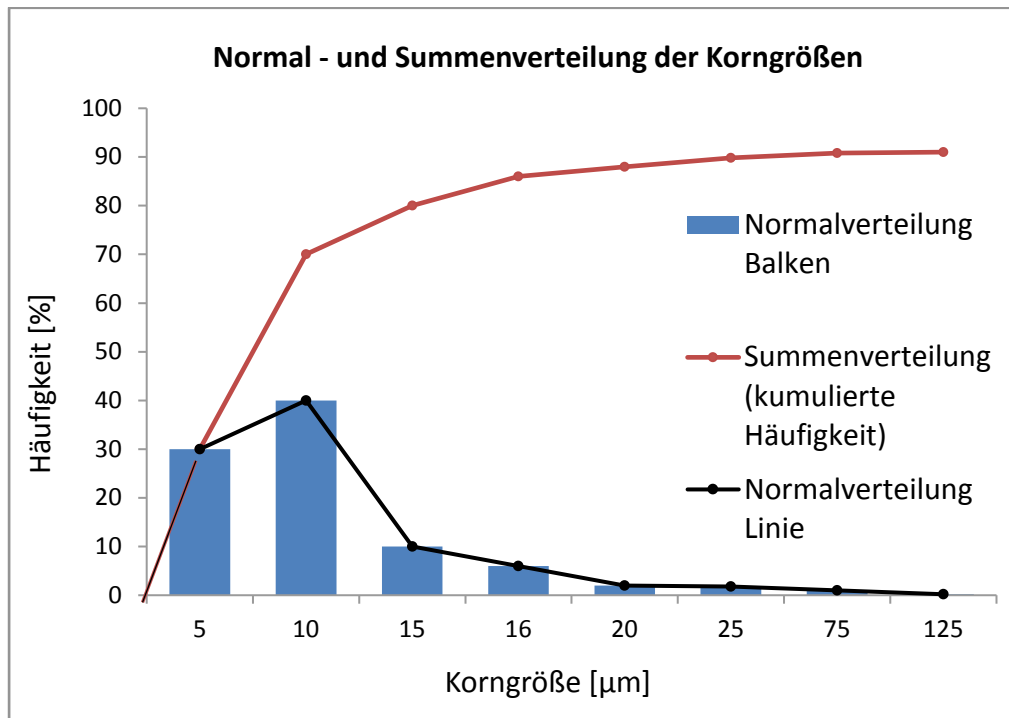


Bild 3.7: Schematische Ermittlung der Summenkurve (rot) aus der Normalverteilung (blau)

Aussagen, welche über die Gesamtheit aller Partikel getroffen werden können betreffen die:

- Korngrößenverteilung (KGV),
- Schütt - und Rütteldichte (Stampfdichte),
- Packungsdichte,
- Fließfähigkeit,
- Benetzungseigenschaften,
- Spezifische Oberfläche und
- Koordinationszahl.

Die auf der Bauplattform vorhandene Pulvermenge hat entscheidenden Einfluss auf die Dichte und Porosität des gedruckten Glaskörpers. Die Schüttdichte gibt an, wie groß die Verdichtung bei Handhabung eines Schüttguts ist. Diese Dichte wird von Schüttwinkel und -

geschwindigkeit sowie von einer wirkenden Verfestigungsspannung beeinflusst. Bei steigender Verfestigungsspannung kommt es zur Erhöhung der Schüttdichte und damit sinkender Porosität im Pulver, wobei jedoch die Partikelhohlräume konstant bleiben [60]. Weiterhin lassen sich mittels Rütteldichte und Dichte des Pulverbetts im 3D - Drucker weitere prozessrelevante Aussagen zur erwartenden Porosität eines 3D -gedruckten Körpers machen.

Für den 3D - Druckprozess äußerst wichtig ist die Fließfähigkeit des Pulvers für die Ermöglichung eines homogenen Schichtauftrags. Anhand des vertikalen Ausflusses aus einer Apparatur können beispielsweise Angaben zur Fließfähigkeit auf Basis der benötigten Ausflusszeit oder der entstehenden Geometrie des Pulverkegels gemacht werden [60].

Ein weiteres wichtiges Kriterium zur Charakterisierung der Glaspulver ist die Bestimmung der spezifischen Oberfläche. Das hier verwendete Verfahren nach einer Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET) beruht auf Adsorptionsvorgängen. Die Gesamtoberfläche der Pulver wird mit Hilfe einer Tieftemperatur - Stickstoff - Adsorption ermittelt, wobei die adsorbierte Gasmenge bei verschiedenen Gleichgewichtsdrücken bestimmt und eine einmolekulare Belegung der Oberfläche mit Stickstoff interpoliert wird [61].

Ein weiterer zu berücksichtigender Effekt, welcher sich im 3D - Druckprozess aufgrund einer veränderten Korngröße ergibt, ist eine abweichende Aufnahme und Verteilung des eingebrachten Bindertropfens im Pulver [43].

In Abhängigkeit von der Korngröße und -form, welche Einfluss auf Dichte des Pulvers und damit den zur Verfügung stehenden Freiraum zwischen den Partikeln haben, wird sich ein Tropfen auf und innerhalb eines Pulvers verschiedenartig ausbreiten. Dieses Verhalten ist mit der Benetzung eines Tropfens auf einer Oberfläche beschreibbar.

Dabei bildet sich zwischen dem Tropfen und der Oberfläche ein Kontakt - bzw. Randwinkel, welcher eine wichtige Kenngröße zur Charakterisierung der Oberflächenbenetzung darstellt (s. Bild 3.8) [62].

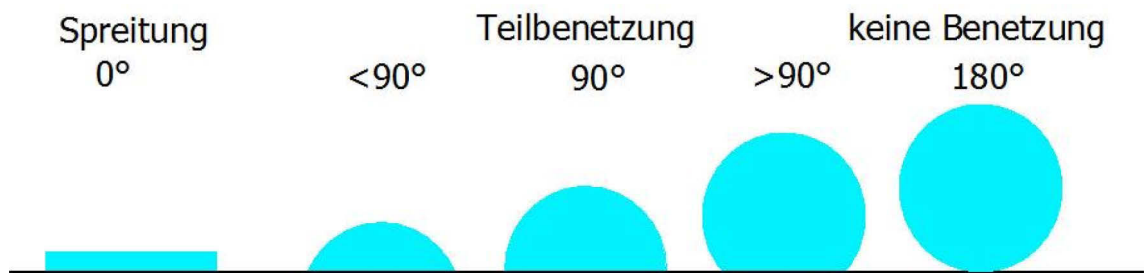


Bild 3.8: Kontaktwinkel einer Flüssigkeit auf einer ebenen Oberfläche

Der Einfluss des Kontaktwinkels lässt sich mit Hilfe der Young - Gleichung beschreiben:

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cdot \cos \theta$$

(Gl. 3.2)

σ_S	Oberflächenspannung des Festkörpers
σ_{SL}	Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit
σ_L	Oberflächenspannung der Flüssigkeit
θ	Kontaktwinkel zwischen Festkörper und Flüssigkeit

Eine weitere wichtige Eigenschaft von Partikelpackungen ist die Koordinationszahl [63]. Diese gibt an, wie viele Kontaktstellen ein Partikel mit seinen benachbarten Partikeln hat.

3.2.1 Packungsdichte von Pulvern

Die Porosität der gesinterten Glaskörper hängt stark von der erreichbaren Packungsdichte auf der Bauplattform des 3D - Druckers ab. Je dichter das lose Pulver auf der Bauplattform liegt, umso geringer ist

die zu erwartende Porosität. Die Packungsdichte des Glaspulvers ist eine Funktion aus Korngrößenverteilung, Kornform und –oberfläche und dem Verhältnis aus Feststoffvolumen V_F und Gesamtvolumen V_G des Gesamtsystems. Darüber hinaus wird die Packungsdichte beim 3D - Druckvorgang durch das Einbringen der Druckflüssigkeit beeinflusst [43] (s. Abschnitt 3.2.7.).

Die Packungsdichte φ wird berechnet aus dem Verhältnis von Feststoffvolumen V_F und Gesamtvolumen V_G einer Schüttung:

$$\varphi = \frac{V_F}{V_G}$$

(Gl. 3.3)

Die Porosität ε lässt sich direkt aus der Packungsdichte über folgende Beziehung berechnen:

$$\varepsilon = 1 - \varphi$$

(Gl. 3.4)

Die Porosität wird weiterhin definiert als Verhältnis aus Lückenvolumen V_L und Gesamtvolumen V_G einer Schüttung. Das Gesamtvolumen V_G ist die Summe aus Lückenvolumen V_L und Feststoffvolumen V_F [55].

$$\varepsilon = \frac{V_L}{V_L + V_F}$$

(Gl. 3.5)

Aus der Porosität lässt sich die Dichte der Schüttung, also die Schüttdichte ρ_{SD} , ableiten. Für die Gesamtmasse m_G einer Schüttung gilt folgender Zusammenhang, ρ_F steht für die Feststoffdichte:

$$m_G = \rho_{SD} \cdot V_G = \rho_F \cdot V_F$$

(Gl. 3.6)

Daraus folgt für die Schüttdichte ρ_{SD} :

$$\rho_{SD} = \rho_F \cdot \frac{V_F}{V_G}$$

Weiterhin folgt durch Einsetzen von Gleichung 3.4 und 3.3:

$$\rho_{SD} = \rho_F \cdot (1 - \varepsilon)$$

Sowie nach Umstellung:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{SD}}{\rho_F}$$

(Gl. 3.7)

Die Porosität und die Packungsdichte einer Pulverschüttung lassen sich weiterhin, sofern Größe und Anzahl der Partikel bekannt sind, mittels Kugelmodellen und geometrischen Zusammenhängen abschätzen. Eine genaue Berechnung ist nur bei kugelförmigen Partikeln gegeben.

Die Porosität ist bis zu einem Durchmesser von $\geq 50 \mu\text{m}$ unabhängig von der Partikelgröße. Bei kleiner werdenden Partikeln spielen interpartikuläre Haftkräfte eine größere Rolle. Diese sind dafür verantwortlich, dass Partikelsysteme dieser Größenordnung eher zur Bildung lockerer Strukturen neigen und deren Zwischenräume nicht automatisch und nur aufgrund der Schwerkraft ausgefüllt werden. Mit derartigen Partikelkollektiven kann sogar eine Porosität von über 90 % erreicht werden [29]. Bei Systemen mit breiten Partikelgrößenverteilungen sind allerdings kleinere Porositäten zu erwarten, da die Zwischenräume der großen Partikel durch kleinere aufgefüllt werden.

Auf dem Gebiet der Betontechnologie ist die Berechnung von Hohlräumen zwischen den Partikeln und deren effizienteste Auffüllung zur Erhöhung der Rohdichte des Betons zur Festigungssteigerung entscheidend [64] [65] [66]. Untersuchungen dazu wurde bereits 1907 von Fuller und Thompson und 1930 von Andreasen und Andersen angestellt [67] [68]. Furnas [69] und Schwanda [70] haben ebenfalls eine Optimierung der Partikelgrößenverteilung zur Erhöhung von Dichte und der Festigkeit untersucht. Dinger und Funk entwickelten Modelle zur Auslegung von keramischen Werkstoffen [71] [72].

Aus den experimentellen Untersuchungen von Fuller und Thomson stammt die so genannte „Fuller - Kurve“, eine quadratische Parabel, die für einen stetigen Verlauf der Korngrößenverteilung bei runden Körnern (Kugeln), einen begrenzten Feinstkornanteil und die in der Betontechnologie eingesetzten Methoden der Verdichtung die optimale Packungsdichte ergibt:

$$D = \left(\frac{d}{d_{max}}\right)^q$$

(Gl. 3.8)

D = kumulativer Anteil der Korndurchmesser d ; d_{max} = maximaler Korndurchmesser; q = Verteilungsmodul; 0,50 für Kugeln [67]

Andreasen entwickelte die Gleichung für die Fuller - Kurve unter Berücksichtigung des gesamten Feinstkornanteils und durch Annahme einer Ähnlichkeitsbedingung für die Packungsdichte weiter, welche besagt, dass die Anordnung der Partikel in einer Verteilung, ungeachtet ihrer Größe, einem Ähnlichkeitsschema folgen soll [73]. Aus diesen Experimenten wurden Werte für den Verteilungsmodul q im Bereich von 0,33 bis 0,5 für dichte Packungen abgeleitet.

Das Andreasen - Modell wurde durch Dinger und Funk [74] durch die Einbeziehung des minimalen Korndurchmessers modifiziert

(Gl.3.7). Durch Computersimulationen wurde der Verteilungsmodul $q = 0,37$ für die maximale Packungsdichte von Kugeln ermittelt, wobei interpartikuläre Haftkräfte und Grenzflächenphänomene wie der Wandeffekt vernachlässigt wurden [75].

$$D = \frac{d^q - d_{min}^q}{d_{max}^q - d_{min}^q} \cdot 100\%$$

(Gl. 3.9)

d_{min} = minimaler Korndurchmesser

Interessant ist die Tatsache, dass beim Ansteigen des Verteilungsmoduls q auf Werte über 0,37 sofort die Porosität höher wird, während bei Werten des Verteilungsmoduls q unter 0,37 dichtere Packungen auftreten können. Bei Korngemischen, die aus unregelmäßig geformten Körnern bestehen, ist ein niedrigerer Wert für den Verteilungsmodul zu verwenden, um eine ideale Packungsdichte zu erreichen [76] [64].

3.2.2 Kugelpackungen

Kugelpackungen sind Modelle, welche herangezogen werden, um z.B. Pulversysteme zu beschreiben. Dabei spielt der Zusammenhang zwischen Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung und der erreichbaren Packungsdichte neben der Veränderung der Eigenschaften des Pulvers die wichtigste Rolle.

Modelle für Kugelpackungen zur Bestimmung der Packungsdichte können in monomodale - (Anzahl der verschiedenen Kugeldurchmesser $N = 1$), bimodale - ($N = 2$) sowie multimodale - ($N > 2$) Packungen unterschieden werden. Dabei gibt es diverse Ansätze mit sowohl idealisierten als auch realen Kornformen.

Monomodale Packungen

Gleichgroße, ideale Kugeln können auf unterschiedliche Weise räumlich angeordnet werden. Diese Anordnung kann auf Grundlage der Bravais - Gitter erfolgen (s. Bild 3.9) [77].

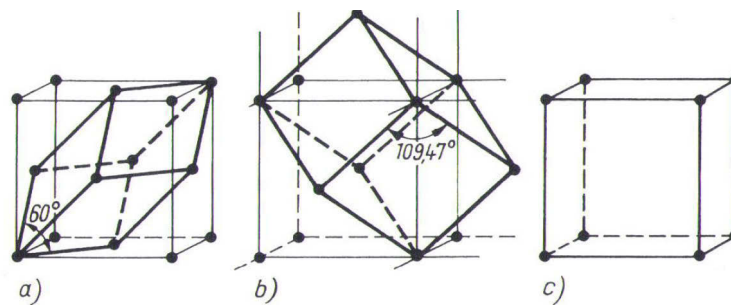


Bild 3.9: Die drei Elementarzellen des kubischen Kristallsystems: a) kubisch flächenzentriert kfz; b) kubisch raumzentriert krz; c) kubisch primitiv kp

In Tabelle 3.4 ist eine Auswahl der wichtigsten Kugelpackungen aufgeführt und in Bild 3.10 graphisch dargestellt.

Tabelle 3.4: Packungsdichten der wichtigsten Kugelpackungen

Bezeichnung	Packungsdichte
kubisch flächenzentriert - kfz	74 %
kubisch raumzentriert - krz	68 %
kubisch primitiv - kp	52 %
hexagonal dichtest gepackt - hex	74 %

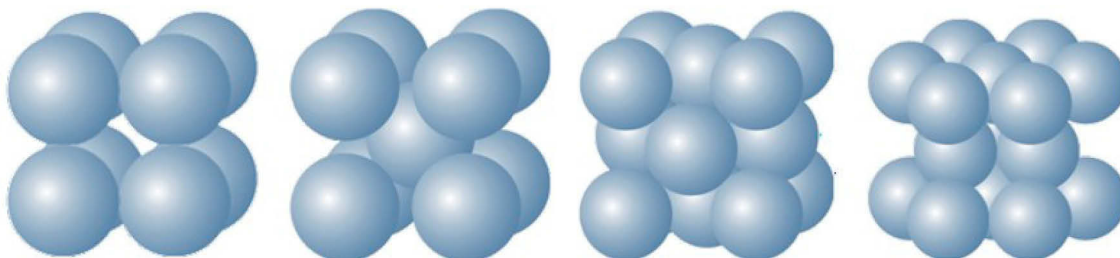


Bild 3.10: Anordnungen verschiedener Kugelpackungen (v.l.n.r. kp, krz, kfz, hex) [43]

Die dichtesten monomodalen Kugelpackungen, kubisch flächenzentriert (kfz) und hexagonal dicht (hex) erreichen eine theoretische dichteste Packung von 74 % und besitzen damit eine minimale theoretische Porosität von 26 % [78].

In der Literatur finden sich experimentell bestimmte Dichten für monomodale Packungen, welche nur etwa 64 % (dichteste Zufallspackung) erreichen [79] [80] [81]. Bei sehr feinen Fraktionen werden weniger effiziente Packungen beobachtet [82] [83]. McGeary dokumentiert bei seinen durchgeführten Experimenten mit monomodalen Kugeln nur eine maximale Packungsdichte von 62,5 % [44].

Bimodale Packungen

Eine Steigerung der Packungsdichte ist nach Betrachtung der monomodalen Packungen nur mit Mehrkornpackungen möglich. Die sich bei monomodalen Packungen ergebenden Lücken, auch Zwickelräume genannt, werden durch eine Komponente mit kleinerem Partikeldurchmesser D_{kl} ausgefüllt und damit die Packungsdichte φ erhöht bzw. die Porosität ε gesenkt [84]. Dabei spielen das Partikelgrößenverhältnis R aus den Durchmessern der kleinen und großen Fraktion D_{kl} und D_{gr} sowie das Volumenverhältnis ϑ beider Fraktionen eine entscheidende Rolle (s. Bild 3.11) [85]. Dabei sind V_{gr} und V_{kl} die Gesamtvolumen der großen und der kleinen Fraktion.

$$R = \frac{D_{gr}}{D_{kl}} \quad (D_{gr} \geq D_{kl})$$

(Gl. 3.10)

$$\vartheta = \frac{V_{gr}}{V_{gr} + V_{kl}}$$

(Gl. 3.11)

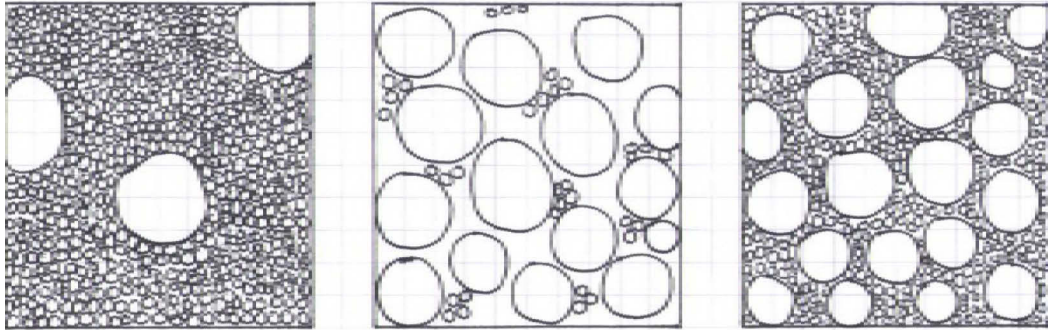


Bild 3.11: Volumenverhältnis und Packungsdichte (nach [43])

Theoretisch liegt die maximale Packungsdichte für bimodale Packungen mit idealen Durchmesser-Verhältnissen und Volumenanteilen bei 93 %. Wird von einer relativen Packungsdichte monomodaler Packungen von 62,5 % (s.o.) ausgegangen, so kann eine relative Packungsdichte von 86 % erreicht werden [83]. Berechnet wird diese aus der Packungsdichte der großen und kleinen Fraktion φ_{gr} und φ_{kl} :

$$\varphi = \varphi_{gr} + (1 - \varphi_{gr})\varphi_{kl}$$

(Gl. 3.12)

Vereinfachend gilt:

$$\varphi_{gr} = \varphi_{kl}$$

(Gl. 3.13)

In Bild 3.12 sind zwei mögliche Varianten einer bimodalen Packung mit unterschiedlichen Partikelgrößenverhältnissen R zu sehen:

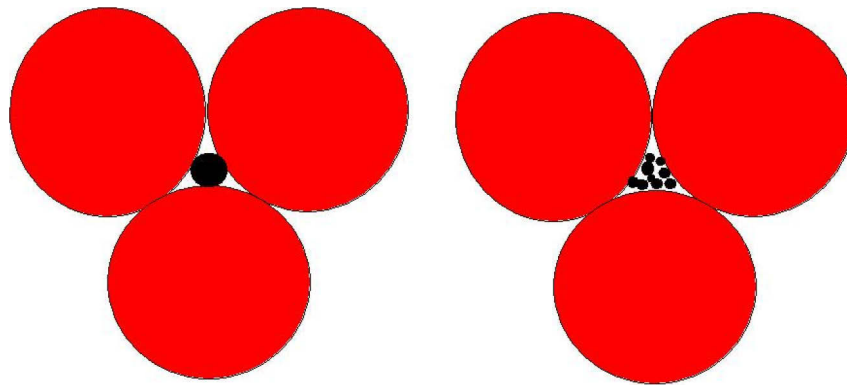


Bild 3.12: Bimodale Packungen, links: $R=7$; rechts: $R > 7$

Bild 3.13 zeigt den Anstieg der Packungsdichte in Abhängigkeit vom Durchmessererverhältnis R der beiden Fraktionen.

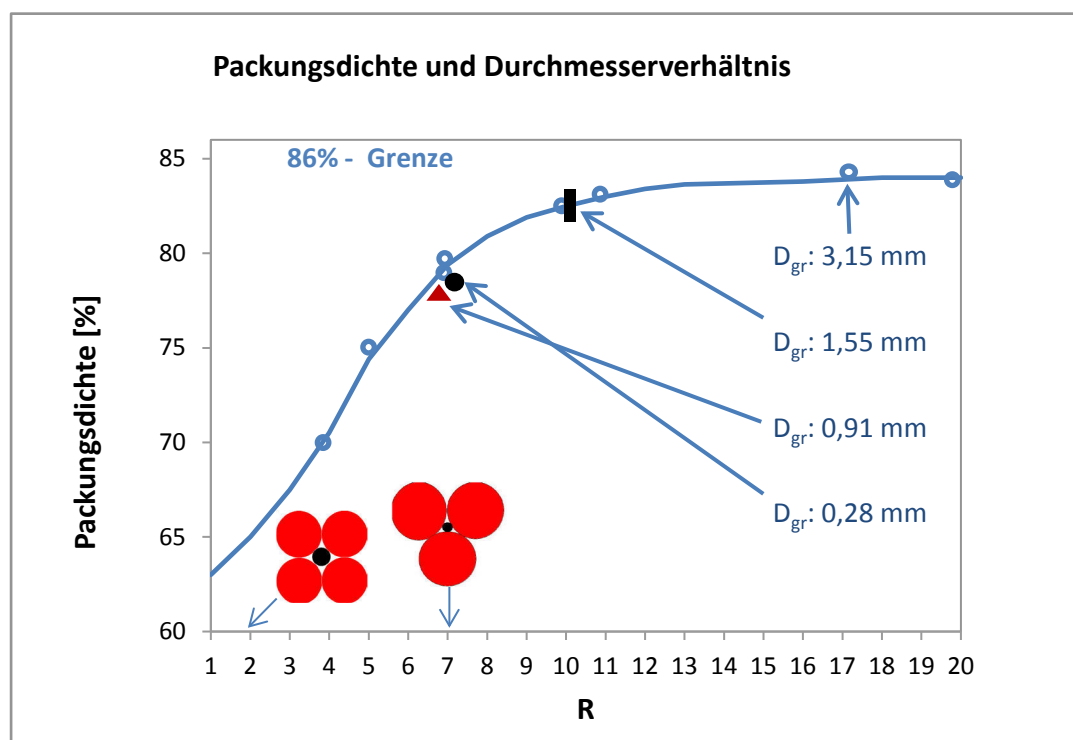


Bild 3.13: Packungsdichte in Abhängigkeit vom Durchmessererverhältnis R (D_{gr}/D_{kl}) nach [86]

Bei festem Volumenverhältnis ϑ und zunehmendem Durchmesser-
verhältnis R steigt die Packungsdichte an, weil kleine Fraktionen die
Lücken zwischen den großen Kugeln immer effizienter ausfüllen
können. Bis zu einem Durchmesser- $R = 7$ steigt die Pa-
ckungsdichte sogar sehr steil an. Auffallend ist, dass bei dem Durch-
messer- $R = 7$ die kleinen Fraktionen so groß sind, dass eine
Kugel genau zwischen drei große Kugeln passt [83].

Läuft das Durchmesser- R weiter gegen unendlich, nähert
sich die Packungsdichte asymptotisch an ihren Maximalwert von
86 % an.

Bei Veränderung des Volumenverhältnisses ϑ der beiden Fraktionen,
lässt sich eine maximale Packungsdichte bestimmen.

Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der Gleichung 3.7. V_{OZgr} und V_{OZkl}
sind die Volumen der großen und kleinen Fraktion ohne die Zwi-
schenräume. V_{OZgr} und V_{OZkl} können auch mit Gleichung 3.10 darge-
stellt werden, die Volumenanteile ohne Zwischenräume mit Glei-
chung 3.11:

$$V_{gr} = \frac{V_{OZgr}}{\varphi_{gr}}; V_{kl} = \frac{V_{OZkl}}{\varphi_{kl}}$$

(Gl. 3.14)

$$V_{OZgr} = \frac{\vartheta}{\rho_{gr}}; V_{OZkl} = \frac{1 - \vartheta}{\rho_{kl}}$$

(Gl. 3.15)

Zusammengefasst ergeben 3.10 und 3.11 das Gesamtvolumen:

$$V_{gr} = \frac{\vartheta}{\rho_{gr}\varphi_{gr}}; V_{kl} = \frac{1 - \vartheta}{\rho_{kl}\varphi_{kl}}$$

(Gl. 3.16)

Es gilt weiterhin:

$$V_{kl} = V_{gr} - V_{OZgr}$$

(Gl. 3.17)

Daraufhin kann folgende Beziehung abgeleitet werden:

$$V_{kl} = \frac{\vartheta}{\rho_{gr}\varphi_{gr}} - \frac{\vartheta}{\rho_{gr}}$$

(Gl. 3.18)

3.12 und 3.14 ergeben eingefügt in 3.7 einen optimalen Volumenanteil der großen Fraktion:

$$\vartheta_{opt} = \frac{\frac{\vartheta}{\rho_{gr}\varphi_{gr}}}{\frac{\vartheta}{\rho_{gr}\varphi_{gr}} + \frac{\vartheta}{\rho_{gr}\varphi_{gr}} - \frac{\vartheta}{\rho_{gr}}}$$

(Gl. 3.19)

Vereinfacht dargestellt:

$$\vartheta_{opt} = \frac{1}{2 - \varphi_{gr}}$$

(Gl. 3.20)

Für ein bimodal verteiltes Pulver ergibt sich ein optimaler Volumenanteil der großen Fraktion von $\vartheta_{opt} = 0,73$, wenn davon ausgegangen wird, dass eine relative Packungsdichte der großen Fraktion bei $\varphi_{gr} = 0,64$ liegt [43]. In Bild 3.14 ist die Abhängigkeit der Packungsdichte einer bimodalen Packung vom Volumenanteil der großen Fraktion theoretisch betrachtet aufgezeigt. Die Kurven, welche sich durch ein verändertes Durchmesser Verhältnis R ergeben, besitzen ein

Maximum, welches die größte Packungsdichte für das jeweilige Partikelgrößenverhältnis R darstellt.

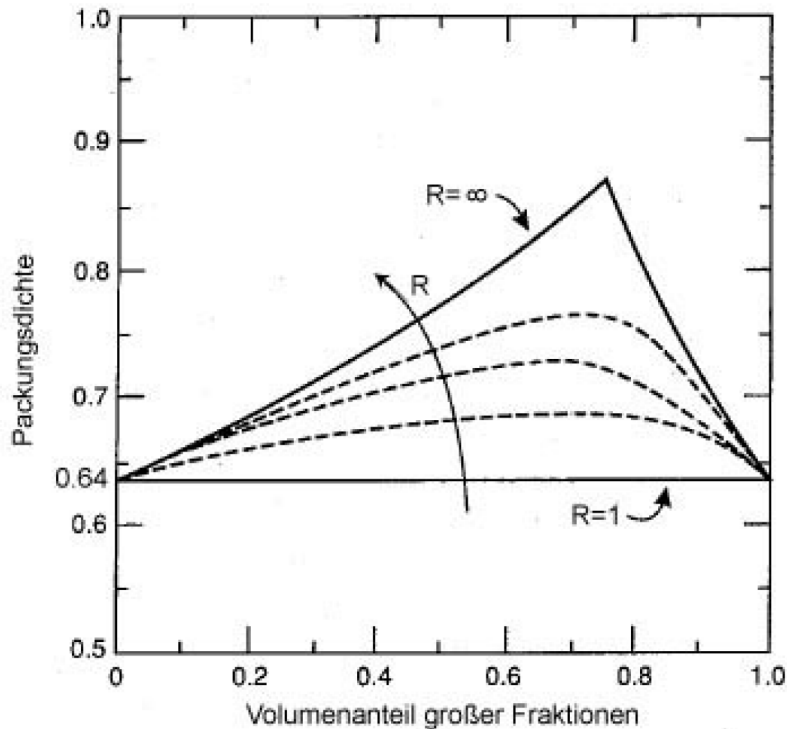


Bild 3.14: Theoretische Betrachtung der Packungsdichte bimodaler Packungen in Abhängigkeit vom Volumenanteil der großen Fraktion [78]

Wenn der Anteil der kleinen Fraktion zu hoch ist (links vom Maximum), sinkt die Packungsdichte, weil dadurch wieder eine Packung aus Partikeln der kleinen Fraktion monomodaler Packung entsteht. Erhöht sich der Volumenanteil der großen Fraktion (rechts vom Peak), fällt die Kurve ebenfalls ab, da zu wenig feines Material vorhanden ist, um die Lücken der großen Fraktion zu füllen [78]. Dazu kommen die Wirkungen zum einen des sogenannten „Wand - Effekts“, bei dem sich an den Wänden größere Hohlräume bilden, und zum anderen des „Verkeilungs - Effekts“, bei dem sich kleine Fraktionen zwischen den großen verkeilen [79] [87] [88].

Bei der Auffüllung von Zwischenräumen (z.B. bei Beton) muss darauf geachtet werden, dass der Durchmesser der Partikel möglichst so klein ist, dass sich diese zwischen den angrenzenden größeren Partikeln hindurchbewegen können („Schlupfkörner“). Körner, welche in die Zwischenräume der umliegenden Partikeln hineinpassen würden, jedoch aufgrund ihrer Größe nicht in diesen Hohlraum gelangen, werden als Füllkörner bezeichnet. Eine Steigerung der Packungsdichte ist bei Verwendung von Schlupfkörnern wahrscheinlicher [73]. Partikel mit größerem Durchmesser führen zu einem Auseinanderdrängen des Gemenges (Sperrkorn, s. Bild 3.15) [43].

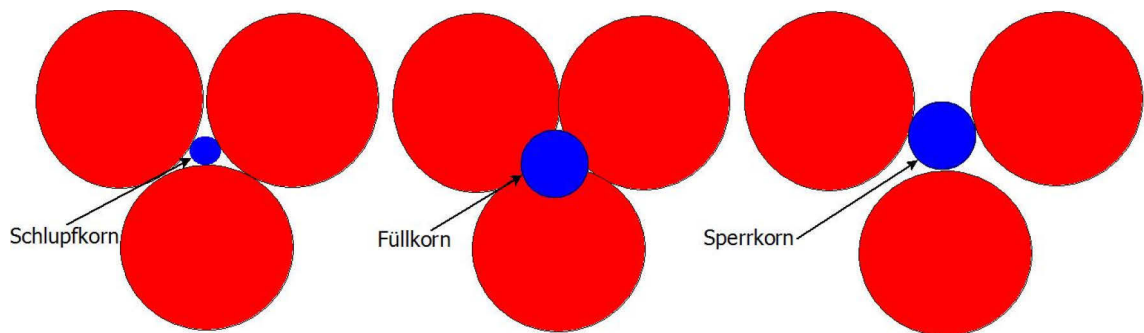


Bild 3.15: Schlupf -, Füll - und Sperrkorn

Diese Optimierung der Packungsdichte von binären Kugelpackungen mittels Variation des Korngrößenverhältnisses führt aufgrund der vorangestellten Betrachtungen zu einem Grenzverhältnis [89]. Kleinere Partikel ab einem Partikelgrößenverhältnis von $1 : 4,64$ sind hohlraumgängig. Bei Zufallspackungen kann dieser Umstand schon bei einem Partikelgrößenverhältnis $1 : 4,0$ beobachtet werden [90]. Weiterhin konnte dokumentiert werden, dass maximale Packungsdichten dann zu erwarten sind, wenn der Partikeldurchmesser der kleineren Fraktion deutlich kleiner als der Durchmesser der großen Partikel ist, um so das Befüllen der Hohlräume zu erleichtern [83].

Multimodale Packungen

Multimodale Packungen besitzen Partikel aus mehreren unterschiedlichen Größen, wodurch die Packungsdichte gegenüber den monomodalen und bimodalen Packungen nochmals gesteigert werden kann. Wenn ein Raum vollständig mit Kugeln unterschiedlicher Größe ausgefüllt wird, erhält man eine Appolonische Packung [91].

Dabei passt ein Partikel mit dem kleineren Durchmesser genau in den Zwischenraum, welcher zwischen Partikeln mit dem nächst größeren Durchmesser entsteht [92]. Die so entstandene Packung kann mit

$$\varphi_{max} = (1 - (1 - \varphi_0)^n) \cdot 100\%$$

(Gl. 3.21)

beschrieben werden.

Dabei sind n und φ die Anzahl der Komponenten und deren Packungsdichte. Die Annahme einer gleichen Packungsdichte aller Komponenten ist nachteilig. Eine weitere Berechnung der theoretischen Packungsdichte kann nach folgendem Modell vorgenommen werden [83]:

$$\varphi = \left(1 - \frac{\omega_{(n-1)} \vartheta_{kl(n-1)}}{\omega_{(n-1)} \vartheta_{kl(n-1)} + V} \right) \cdot 100\%$$

(Gl. 3.22)

Dabei ist n die Anzahl der Komponenten, ϑ der Volumenanteil und ω der Volumenanteil der Hohlräume der nächstkleineren Fraktion. V gilt als Volumen des Feststoffes. So lässt sich beispielsweise für eine 4 – Komponenten - Packung eine Packungsdichte von 95,1 % erreichen, wenn die Verhältnisse der Kugeldurchmesser dem Schema 1 : 7 : 38 : 316 und die Volumenanteile 6,1 : 10,2 : 23 : 60,7 (feinste Partikel mit größtem Anteil) folgen [89].

3.2.3 Fließfähigkeit

Die Fließfähigkeit eines Pulvers hängt von der Korngröße und -verteilung, Kornform, Feuchtigkeit, Temperatur und chemischer Zusammensetzung ab. Dabei werden freifließende und kohäsive bzw. kaum fließende Pulver unterschieden [60] [93]. Die Fließfähigkeit spielt beim Schichtauftrag des pulverförmigen Materials eine entscheidende Rolle und wird direkt von der Größe der Körner beeinflusst. Während feinere Partikel kohäsives Verhalten zeigen, neigen größere Partikel zum freien Fließen [94]. Das Verhalten von kleineren Partikeln wird durch die Gravitationskräfte überlagernde interpartikuläre Kräfte bestimmt, was sich in Agglomeration und geringer Fließfähigkeit äußert [95]. Kenntnisse über die Fließeigenschaften von Pulvern sind in verschiedenen industriellen Bereichen von entscheidender Bedeutung; geringes Fließvermögen wirkt störend bei Transport - oder Mischvorgängen [60] [96]. Obwohl der Einfluss der Fließeigenschaften und deren Analyse in vielen industriellen Prozessen von immenser Bedeutung ist, wurde diese Materialeigenschaft in Bezug auf das 3D - Druck - Verfahren erst in den letzten Jahren wissenschaftlich beachtet. Allerdings wurde primär der Einfluss einer kleiner werdenden Partikelgröße zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften untersucht [97]. Jedoch gibt es seit Kurzem Bemühungen, den Einfluss der Partikelgröße auf Schlüsselparameter des 3D - Drucks wie Fließfähigkeit, Rauheit und Benetzbarkeit sowie auf Eigenschaften 3D -gedruckter Strukturen, wie Auflösung und Druckgenauigkeit, zu bestimmen [34] [89] [98].

Der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz zur Untersuchung der Fließfähigkeit beinhaltet die aktive Beeinflussung der Porosität mittels Variation der Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung. Es ist zu untersuchen, in welcher Weise sich Pulvermischungen mit verschiedenen Korngrößen und -verteilungen oder Kombinationen verschiedener

Korngrößen hinsichtlich ihrer Fließfähigkeit als entscheidendem Faktor für ihre Verarbeitbarkeit im 3D - Druck - Prozess unterscheiden (s. Bild 2.16). Hauptziel ist dabei, die Packungsdichte zu optimieren (Porosität zu senken) ohne die Fließfähigkeit zu verschlechtern [43] [99].

3.2.3.1 *Charakterisierung der Fließfähigkeit durch Schütt- und Rütteldichte*

Mit dem Begriff Fließfähigkeit eines Schüttguts wird angegeben, wie leicht dieses zum Fließen gebracht werden kann [60]. Nicht fließend bedeutet, dass es z.B. zu Störungen aufgrund von Hohlraum - und damit Brückenbildung kommen kann, wofür die Druckfestigkeit des Schüttguts ursächlich ist (Schüttgutfestigkeit). Die Schüttgutfestigkeit σ_c steigt dabei mit zunehmender Verfestigungsspannung σ_1 an. Die Fließfähigkeit ff_c ist definiert als Verhältnis aus Verfestigungsspannung σ_1 und Schüttgutfestigkeit σ_c (s. Bild 3.16).

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{\sigma_c}$$

(Gl. 3.23)

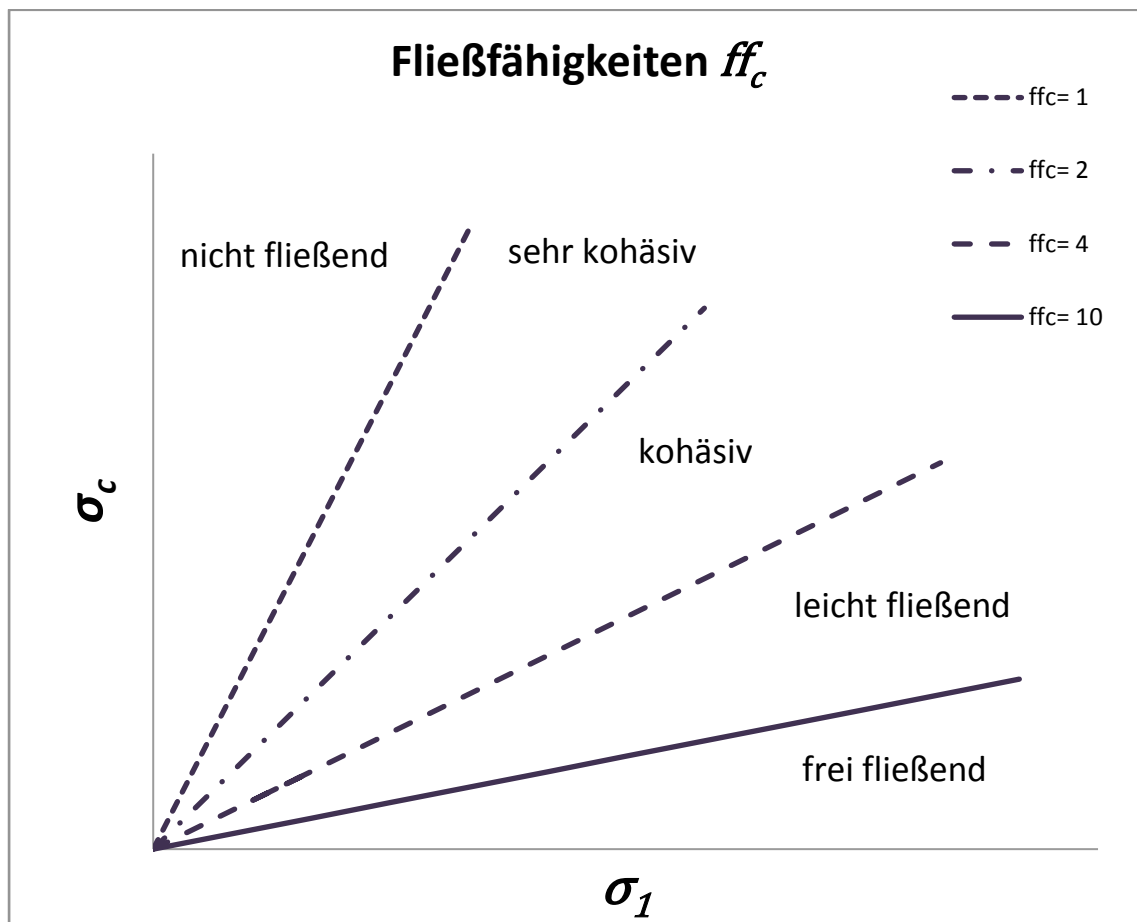


Bild 3.16: Schüttgutfestigkeit σ_c in Abhängigkeit von der Verfestigungsspannung σ_1 ; Bereiche unterschiedlicher Fließfähigkeit (nach [100])

Die Ermittlung der Fließfähigkeit kann mit verschiedenen Methoden erfolgen. Im industriellen Bereich werden z.B. Ringschergeräte mit großem Probenvolumen verwendet. Die Eignung der unterschiedlichen Verfahren hängt stark vom untersuchten Material und den zur Verfügung stehenden Volumen ab. Die Methoden zur Ermittlung von Hausner Ratio und Carr's Index wurden nach der Recherche im Forschungsbereich [43] als geeignet befunden und können auch weiterhin angewendet werden [101] [102].

Hausner Ratio (*HR*) und Carr's Index (*CI*) können aus Schütt - und Rütteldichte mittels folgender Beziehung berechnet werden und lassen Rückschlüsse auf das Fließverhalten von Granulaten zu [60]:

$$HR = \frac{\text{Rütteldichte}}{\text{Schüttdichte}}$$

(Gl. 3.24)

$$CI = \frac{\text{Rütteldichte} - \text{Schüttdichte}}{\text{Rütteldichte}} \cdot 100\%$$

(Gl. 3.25)

HR deutet auf die interpartikuläre Reibung hin [103] und *CI* spiegelt die Tendenz zur Verkleinerung des benötigten Volumens wieder [104]. Zunehmende Werte deuten auf abnehmende Fließfähigkeit hin [105]. Ein *HR* > 1,25 steht für eine schwache Fließfähigkeit. *CI* kleiner als 16 % bedeutet gute Fließfähigkeit wohingegen *CI* > 35 % kohäsive Neigung schlussfolgern lässt [104].

Ermittlung der Schütt - und Rütteldichte

Die Schüttdichte körniger, loser Werkstoffe ist das Verhältnis der Schüttmasse zu eingenommenen Schüttvolumen. Die Dichte eines Pulvers kann lose eingefüllt (Schüttdichte) bzw. in verdichtetem Zustand (Rütteldichte) gemessen werden. Dafür wird das Volumen einer definierten Masse des Pulvers bestimmt, nachdem dieses in freiem Fall und erschütterungsfrei in einen feststehenden Behälter gefüllt wurde (s. Bild 3.17). Diese Stoffeigenschaften wurden in Anlehnung an die Norm DIN EN 725 -9 bestimmt [106].



Bild 3.17: Vorrichtung zur Bestimmung von Schütt - und Rütteldichte

Zur Bestimmung der Rütteldichte (Stampfdichte) bildeten die in der Norm DIN EN 725 -8 formulierten Arbeitsschritte die Grundlage für die Versuchsdurchführung [107]. Das Pulver wurde in verdichtetem Zustand gemessen. Dafür wurde das Pulver nach ISO 787-11 [108] in dem zylindrischen Behälter mit einem passgenauen zylindrischen Stampfwerkzeug definiert verdichtet (20 Stampfvorgänge in freiem Fall aus 3 cm Höhe). Das Ablesen der Volumen konnte bis zu einer Genauigkeit von 0,2 ml erfolgen.

Schütt - und Rütteldichte (Stampfdichte) $\rho_{SD/RD}$ berechnen sich anschließend nach folgender Gleichung:

$$\rho_{SD/RD} = \frac{m_{def}}{V_z}$$

(Gl. 3.26)

Dabei ist m_{def} die definierte Masse des geschütteten und später verdichteten Pulvers und V_z das eingenommene Volumen des Pulvers im Zylinder nach dem Schütten bzw. Verdichten.

3.2.4 Interpartikuläre Haftkräfte

Das Verhalten von Pulvern wird neben der Gewichtskraft durch interpartikuläre Wechselwirkungen, also Kohäsion, bestimmt. Bei groben Partikeln dominieren Gewichtskräfte, wodurch diese in der Regel schon fast vollständig verdichtet sind. Eine weitere, wenn auch nur leichte Kompaktierung, kann durch mechanisches Einwirken erzielt werden. Bei kleiner werdendem Partikeldurchmesser wird das Pulververhalten von interpartikulären Haftkräften, der Kohäsion, bestimmt.

Diese Kräfte steigen proportional zur Partikelgröße, aber das Verhältnis von interpartikulären Kräften zum Partikelgewicht entwickelt sich umgekehrt proportional zum Quadrat der Partikelgröße. So ist das Verhältnis von Interpartikular- zu Gewichtskraft (F_{ip}/F_G) bei Partikeln mit 1 μm Durchmesser um den Faktor 106 höher als bei Partikeln mit einem Durchmesser von 1 mm [109]. Die in dieser Arbeit untersuchten Pulver haben größtenteils Partikeldurchmesser unter 100 μm .

Die Kohäsion bezeichnet die Anziehungskräfte zwischen zwei gleichartigen Materialien und setzt sich aus der van der Waals - Kraft sowie der elektrostatischen Kraft zusammen. Beide Kräfte haben signifikanten Einfluss auf Schüttguteigenschaften wie Porosität und Fließfähigkeit (s. Bild 3.18). So werden durch interpartikuläre Kräfte lockere Strukturen aus einzelnen Partikeln ermöglicht. Sehr feine Pulver mit Durchmessern unter 1 μm können eine Porosität von über 95 % aufweisen [110].

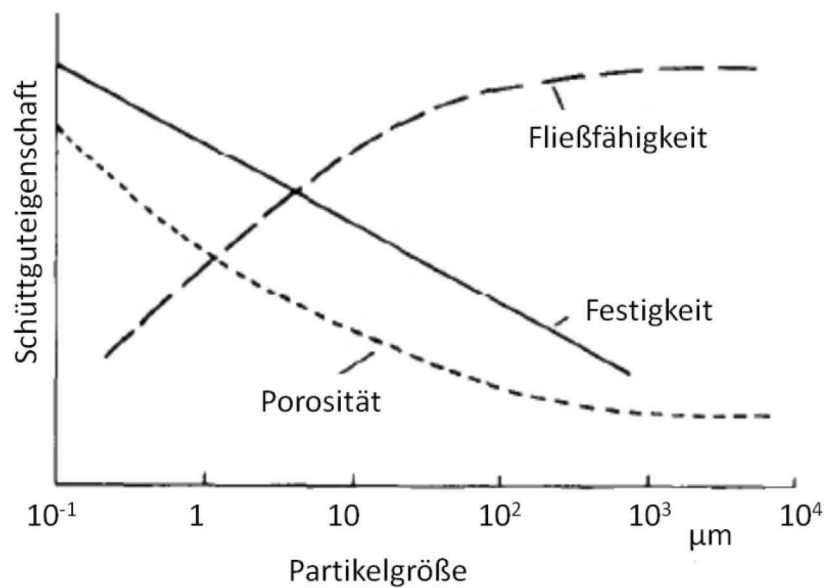


Bild 3.18: Schüttguteigenschaften in Abhängigkeit der Partikelgröße [109]

Van der Waals - Kraft

In trockenen kohäsiven Pulvern ist die van der Waals - Kraft dominierend. Diese zwischenmolekulare Kraft wirkt auf Grund von elektrostatischen Dipol/Dipol - Wechselwirkungen zwischen allen Partikeln und betrifft auch elektrisch neutrale Stoffe. Die Intensität hängt dabei vom Abstand der Partikel zueinander und den Partikelradien der Wechselwirkungspartner ab. Die van der Waals - Kraft F_v wird mittels folgender Gleichung nach der sogenannten Hamaker - Theorie [111] berechnet:

$$F_v = \frac{Ar}{12s^2}$$

(Gl. 3.27)

- A Hamaker - Konstante;
- r Partikelradius;
- s Partikelabstand

Elektrostatische Kraft

Die elektrostatische Kraft wird mit Hilfe des Coulombschen Gesetzes beschrieben und gibt die Anziehung bzw. Abstoßung elektrisch geladener Körper wieder. Die Kraft zwischen zwei punktförmigen Ladungen, die ebenfalls für starre, nicht verformbare und glatte Partikel gilt, wird mit der folgenden Gleichung berechnet:

$$F_C = \frac{Q_1 Q_2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r s^2 4\pi}$$

(Gl. 3.28)

- Q_1, Q_2 Ladungen der Oberflächen;
- ε_0 Dielektrizitätskonstante im Vakuum;
- ε_r Dielektrizitätskonstante des Pulvers.

Kapillarkraft

Beim Aufbringen der Binderflüssigkeit während des 3D - Druck Prozesses bilden sich Flüssigkeitsbrücken zwischen den Partikeln, die sogenannten Kapillarbrücken (s. Bild 3.19).

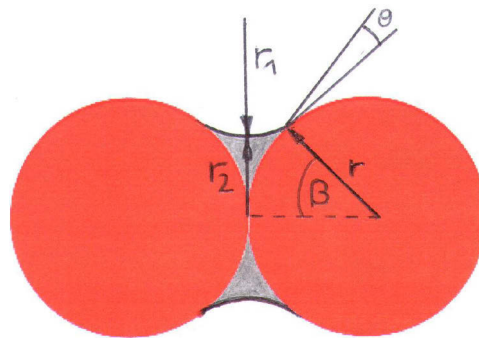


Bild 3.19: Kapillarbrücke zwischen zwei kugelförmigen Partikeln [43]

Der Unterdruck P , der Laplace - Druck bzw. Kapillardruck, zieht die Flüssigkeit zur Kontaktstelle zwischen den beiden Partikeln. Er definiert die Steifigkeit des benetzten Pulvers und hängt von der Oberflä-

chenspannung γ sowie dem Krümmungsradius der Kapillarbrücke r_1 und dem Radius der Kapillarbrücke r_2 ab.

$$P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

(Gl. 3.29)

Die Kapillarkraft F_k zwischen zwei gleich großen, glatten und sich berührenden Kugeln hängt vom Kontaktwinkel θ ab und wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$F_k = \gamma 2\pi r \cos \theta$$

(Gl. 3.30)

Dabei hängt die Kapillarkraft nicht vom Flüssigkeitsgehalt ab, weil zwar bei höherem Flüssigkeitsgehalt die Kapillarkraft steigen müsste, jedoch gleichzeitig der Laplace - Druck sinkt, da mit steigendem Flüssigkeitsgehalt auch die Krümmung abnimmt [112]. Ausnahme sind Pulver mit geringem Flüssigkeitsanteil sowie gesättigte Pulver (s. Tabelle 3.5).

Wie groß die Kapillarkraft zwischen zwei Partikeln sein kann, hängt im Realen nicht nur von den Oberflächenenergien und der Benetzbarkeit ab. Darüber hinaus spielt auch die Größe der Zwischenräume zwischen den Partikeln eine Rolle sowie die Oberflächenrauigkeit der Partikel sowie ihre Größe. Kleine Fraktionen haben gegenüber großen eine größere Oberfläche und mehr Kontaktpunkte. Ein geringerer Flüssigkeitsgehalt führt bereits zur Bildung von Kapillarbrücken und die Krümmungswinkel der Kapillarbrücken sind größer. In kleineren Fraktionen werden sich somit eher Flüssigkeitsbrücken ausbilden als in Fraktionen mit größerem Partikeldurchmesser [43].

3.2.5 Benetzung von Pulvern

Das während des 3D -Druckens benetzte Pulver erreicht nach dem Trocknungsvorgang eine bindermengenabhängige Rohlingsfestigkeit. Trocknungszeit und Rohlingsfestigkeit sind, bezogen auf die eingebrachte Bindermenge, gegenläufige Eigenschaften und erfordern einen Kompromiss unter Berücksichtigung von Durchsatz und Handhabung. Der Bindereintrag ist sowohl durch den verwendeten Druckkopf als auch durch das verwendete Pulver limitiert.

Bei keinem oder einem sehr niedrigen Flüssigkeitsgehalt im Pulverbett wirken lediglich Adhäsionskräfte, wie z.B. die Van - der - Waals - Bindung, welche bestehen bleiben. Erst mit steigendem Flüssigkeitsgehalt kommt es zur Ausbildung von Kapillarbrücken, wodurch eine Kapillarkraft zwischen den Partikeln wirken kann. Bei steigendem Flüssigkeitsgehalt und Überschreitung eines kritischen Bereichs kommt es zur vollständigen Sättigung des Pulvers. Dadurch ziehen sich die Kapillarbrücken zurück und es kommt zur Ausbildung flüssiger Cluster. Der Flüssigkeitsgehalt W wird in Prozent (%) angegeben und ist wie folgt definiert:

$$W = \frac{\text{Flüssigkeitsvolumen}}{\text{Pulvervolumen}}$$

(Gl. 3.31)

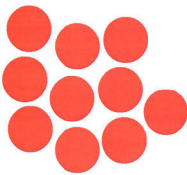
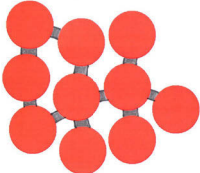
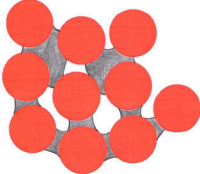
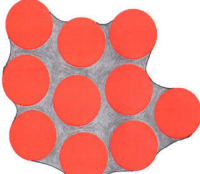
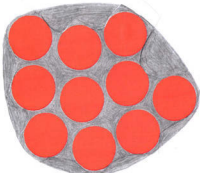
Der Flüssigkeitsgehalt bezieht sich auf die Gesamtgeometrie. Um den Sättigungsgrad S zu bestimmen wird ein Bezug zu den Hohlräumen hergestellt:

$$S = \frac{\text{Flüssigkeitsvolumen}}{\text{Porenvolumen}}$$

(Gl. 3.32)

In der Tabelle 3.5 sind verschiedene Sättigungsgrade und deren Auswirkungen auf den Zusammenhalt durch Kohäsionskräfte dargestellt.

Tabelle 3.5: Vergleich unterschiedlicher Flüssigkeitsgehalte in Pulvern [113]

Flüssigkeitsgehalt	Sättigungsgrad	Schematische Darstellung	Physikalische Bezeichnung
keiner	Trocken $S < 0,01$		vernachlässigbare Kohäsionskräfte zwischen den Partikeln
gering	Brückenbereich (pendular) $0,01 < S < 0,3$		Ausbildung von Kapillarbrücken an den Kontaktstellen, Wirkung von Kohäsionskräften durch die Kapillarbrücken
mittel	Übergangsbereich (funicular) $0,3 < S < 0,8$		Kohäsionskräfte durch Kapillarbrücken und mit Flüssigkeit gefüllte Zwischenräume
fast gesättigt	Kapillarbereich (capillary) $0,8 < S < 1$		Zwischenräume mit Flüssigkeit gefüllt, Kohäsion aufgrund von Unterdruck
gesättigt	Suspension $S > 1$		Flüssigkeitsdruck ist gleich oder größer dem Luftdruck, keine Kohäsionskräfte mehr vorhanden

Unter idealen Bedingungen können sich schon bei einem geringen Flüssigkeitsgehalt Kapillarbrücken zwischen zwei Kugeln ausbilden [114]. Bild 3.20 zeigt die Abhängigkeit der Anzahl N der ausgebildeten Kapillarbrücken pro Kugel (Idealbetrachtung) vom Flüssigkeits-

gehalt. Dabei wird das Verhalten zweier Kugeln mit unterschiedlichem Durchmesser sowie jeweils unterschiedlicher Packung verglichen. Die Packungsdichte einer losen Zufallspackung beträgt 57 %, die einer dichten Zufallspackung 62 %. Für die Versuche wurden Glaskugeln mit einer glatten Oberfläche benutzt.

Zu erkennen ist, dass ab einem Wert $W > 0,5$ % die höchstmögliche Anzahl an Kapillarbrücken vorhanden ist. Bereits ab dem Wert $W \approx 0,07$ % sind alle Kapillarbrücken zwischen zwei Kugeln ausgebildet, mit der Bedingung, dass deren Abstand zueinander Null beträgt [112] [114] [115]. Das bedeutet, dass solch ein geringer Flüssigkeitsgehalt ausreichen würde, um die Pulverteilchen zu stabilisieren [43] [116].

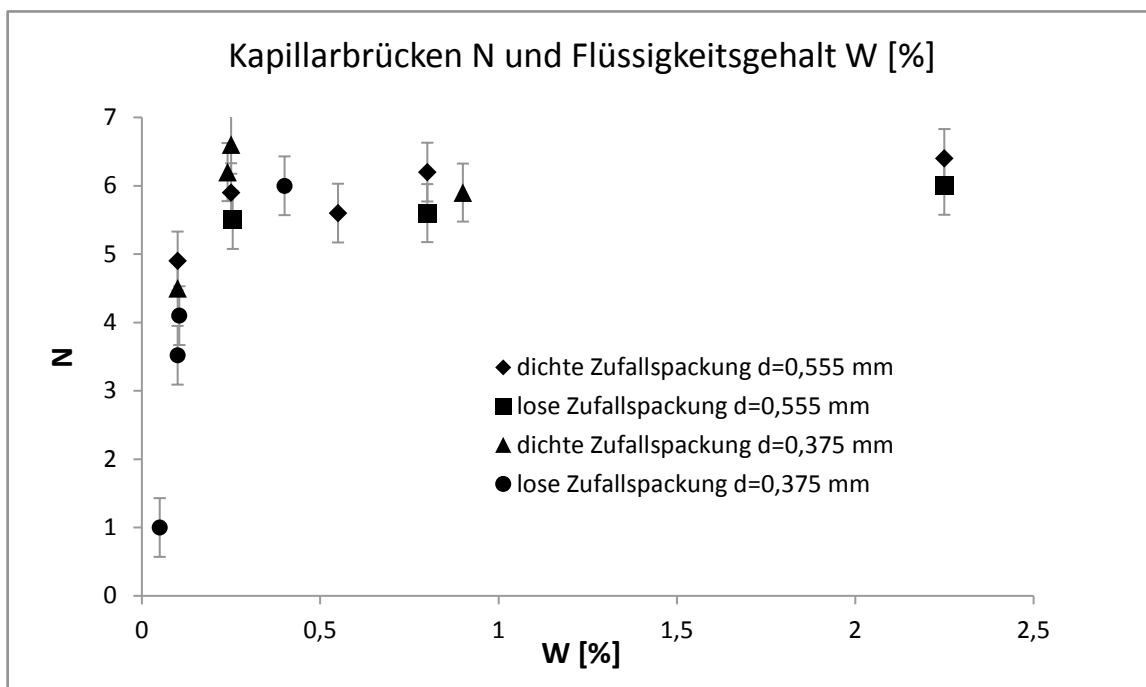


Bild 3.20: Anzahl der Kapillarbrücken in Abhängigkeit des Flüssigkeitsgehaltes unter Idealbedingungen, nach [114]

3.3 Bindersystem

Das in dieser Arbeit eingesetzte Bindersystem besteht aus dem als Feststoff in das Glaspulver eingebrachten Bindemittel Dextrin und der Druckflüssigkeit zb60 in Form einer wässrigen Lösung des Polymers 2 - Pyrrolidon (2 -Py). Die Druckflüssigkeit wird während des Druckvorgangs selektiv auf die Oberfläche des Pulverbetts gebracht und benetzt die Einzelpartikel. Dadurch kommt es zur Auflösung des im Pulver befindlichen Dextrins, welches wiederum die Einzelpartikel verklebt und die Formstabilität des Rohlings nach der Entnahme aus dem Pulverbett durch Feststoffbrücken aus Dextrin gewährleistet. Das Bindersystem wird während des Entbinder- und Sintervorgangs vollständig ausgebrannt und die Festigkeit wird dann durch die gebildeten Sinterhalse gewährleistet.

3.3.1 Dextrin

Dem Glaspulver wurde während der Aufbereitung für den 3D - Druckprozess als Bindemittel Dextrin in Pulverform zugesetzt. Zur Anwendung kam in granulierter Form vorliegendes Maltodextrin der Firma Frey „Nutrition Malto 95“ mit folgenden Eigenschaften:

Tabelle 3.6: Maltodextrin – Eigenschaften (Herstellerangaben)

Eigenschaft	Wert
Wasserlöslichkeit	100 %
pH - Wert in 50 %iger Lösung	5,5
Thermische Zersetzung ab	200°C
Dichte	1,50 g/cm ³

Vorversuche haben gezeigt, dass die Zugabe von 7 (Masse) % die optimale Menge darstellt, also einerseits eine formstabile Verbindung der Rohlinge gewährleistet und andererseits eine problemlose Nachbearbeitung möglich ist. Wird das Dextrin dem für den technologischen Ablauf notwendigen Mahlprozess (s. Abschnitt 3.4.1.) zusammen mit dem jeweiligen Glaspulver - Feinanteil unterzogen, passt es seine Korngröße der des Glaspulvers an und ist von diesem durch lichtmikroskopische Untersuchungen nicht mehr zu unterscheiden. Die Glaspulverpartikel fungieren beim Mahlprozess sowohl als Mahlkörper als auch als Dispergator für das ansonsten nicht gut zu zerkleinernde Dextringranulat. Die Dextringranulatkörner neigen beim Mahlprozess zu Schichten - und Plättchenbildung und laden sich bei der Präparation elektrostatisch auf. Um dies auszugleichen und die lichtmikroskopische Untersuchung in Bild 3.21 durchführen zu können, wurde das Dextrin mit Goldstaub versetzt.

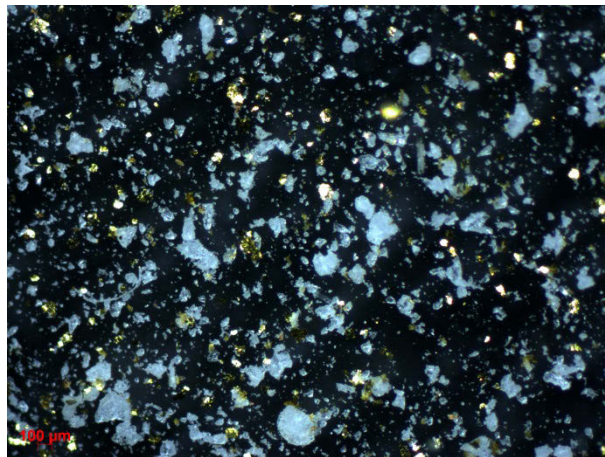


Bild 3.21: Dextrin mit Dispergator (Maßstab: 1mm = 60 µm):

Die Thermogravimetrie - Analyse (TG) des Dextrins in Bild 3.22 erfolgte mit der Netzsch TG Iris 209F1 (FG Kunststofftechnik, TU Ilmenau). Ab 80°C beginnt der vollständige und rückstandsfreie Ver-

brennungsprozess des Dextrins, welcher für seine Eignung beim notwendigen Sinterprozess unabdingbar ist.

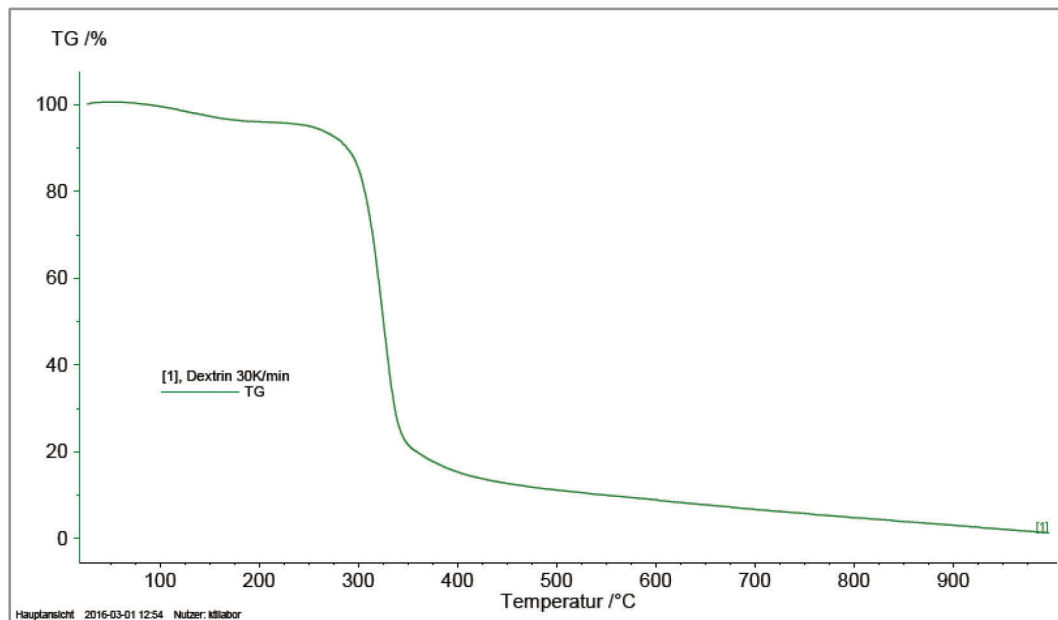


Bild 3.22: TG -Analyse von Dextrin bei einer Heizrate von 30 K/min

3.3.1.1 Chemische Zusammensetzung von Dextrin

Als Dextrin wird eine Gruppe von Abbauprodukten von Stärke bezeichnet, welche entstehen, wenn der enzymatische oder saure Hydrolyse - Abbauprozess abgebrochen wird, bevor die Stärke vollständig in D- Glucose aufgespalten ist. Die Abbauprodukte gehören den Kohlenhydraten mit der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n + H_2O$ an. Die Molekülgrößen liegen zwischen denen der Stärke und der Oligosaccharide. Dextrin besteht somit aus D- Glucose und Maltose, sowie aus kürzeren aus D- Glucose bestehenden Ketten [117] [118] [119].

Dextrin wird aus Kartoffel- oder Maisstärke gewonnen, es existieren drei Herstellungsarten:

1. durch langsames, gleichmäßiges Erhitzen der Stärke auf 160 - 220°C (Röstverfahren);
2. durch Behandlung mit verdünnten Säuren (Säureverfahren);
3. durch enzymatischen Abbau der Stärke durch Amylasen [119].

Die ersten beiden Verfahren, vorwiegend das Säureverfahren, werden zur industriellen Gewinnung von Dextrin eingesetzt. Dafür wird Stärke bei $< 50\text{ °C}$ getrocknet und anschließend verdünnte Salzsäure zugegeben. Der entstehende säurehaltige Stärketeig wird getrocknet, zerkleinert und erfährt eine Temperaturbehandlung von 100 - 125 C.

Durch Fällern einer konzentrierten Dextrinlösung mit Alkohol kann man ebenfalls gereinigtes Dextrin gewinnen, welches in diesem Fall frei von Stärkezucker ist [119] [120].

Angewendet wird Dextrin als Klebstoff, Appreturmittel für Gewebe, zum Verdünnen von Farbstoffen, zur Herstellung trockener Pflanzen - Extrakte, in der Süßwarenindustrie (E1400) und zur Bereitung von Emulsionen [119] [121].

Bestandteile von Dextrin, Zusammensetzung und Strukturformeln

Glucose

Glucose, auch Taubenzucker oder Dextrose, kommt natürlich vor und ist ein ausschließlich rechtsdrehendes Enantiomer mit der Molekularformel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Glucose ist ein Monosaccharid und tritt in zwei diastereomeren Formen auf. Zum einem die α - und zum anderen die β - Glucose, welche sich in ihrer optischen Drehung und im Schmelzpunkt unterscheiden. Der sechsgliedrige Pyranring der D -(+) -Glucose liegt genau wie der Cyclohexanring in Sesselform vor, da der C–O–C -Winkel fast ebenso groß ist wie der Tetraederwinkel

(111° bzw. 109°). In Bild 3.23 sind beide Moleküle dargestellt. Die Formeln (a) anhand der Fischer - Projektion zeigen die strukturellen Beziehungen zur offenkettigen Form am deutlichsten.

Bei (b) werden die Projektionsformeln von Haworth angewendet, welche die D -(+) -Glucose räumlicher darstellen. Der Pyranring ist hier erkennbar, jedoch zeigt erst die Konformations -Formel (c) eine räumliche Anordnung der einzelnen Atome und ist daher am nächsten an der Realität [118].

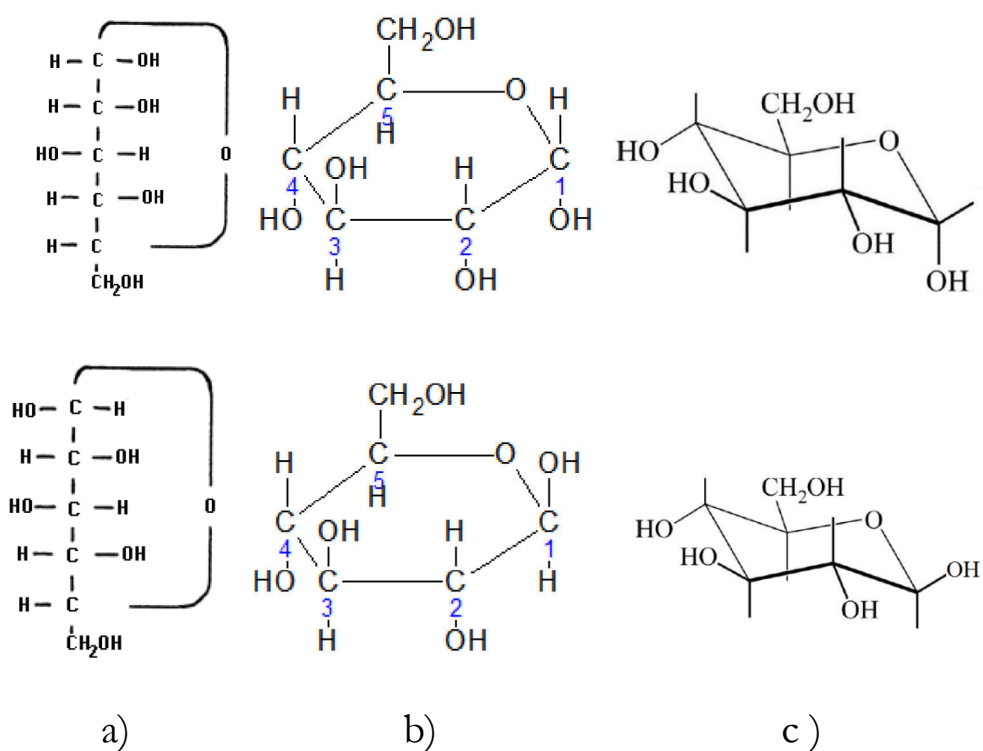


Bild 3.23: α - Glucose (oben) und β -Glucose (unten), verschiedene Projektionsarten [118]

Maltose

Maltose, auch Malzzucker, wird durch partielle Hydrolyse aus Stärke gewonnen. Das im Malz enthaltene Enzym Diastase baut ebenfalls Stärke zu (+) -Maltose ab. Sie gehört zu der Gruppe der Disaccharide und besteht aus zwei Molekülen der D -(+) -Glucose, welche α - so-

wie β -glykosidisch miteinander verbunden sein können. Jedoch kann nur die α -glykosidische Maltose von der Maltase hydrolysiert werden. Die beiden D -(+) -Glucose - Moleküle der Maltose können entweder 1.4 oder 1.6 miteinander verknüpft sein. In Bild 3.24 ist die Strukturformel von D -Maltose (α -Anomer) zu sehen.

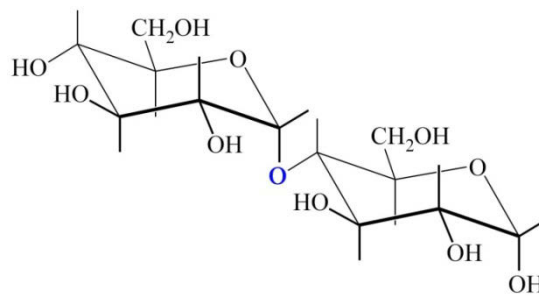


Bild 3.24: D -Maltose (α -Anomer) [118]

Stärke

Stärke ist als Polysaccharid ein aus Monosacchariden bestehender hochmolekularer Stoff. Stärke sowie Cellulose werden bei der pflanzlichen Photosynthese erzeugt und stellen wichtige Nahrungsmittel dar. Stärke besteht aus α -D -(+) -Glucose und kann durch die Diastase in Maltose überführt werden. Sie weist zwei Fraktionen auf (s. Bild 3.25), die durch heißes Wasser getrennt werden können: zum einen die wasserlösliche Amylose und zum anderen das wasserunlösliche Amylopektin. Amylose ist eine unverzweigte Kette und macht etwa 20 % der Stärke aus. Amylopektin dagegen besteht auch aus α -D -(+) -Glucose, ist jedoch stark verzweigt, wodurch sein Anteil 80 % beträgt.

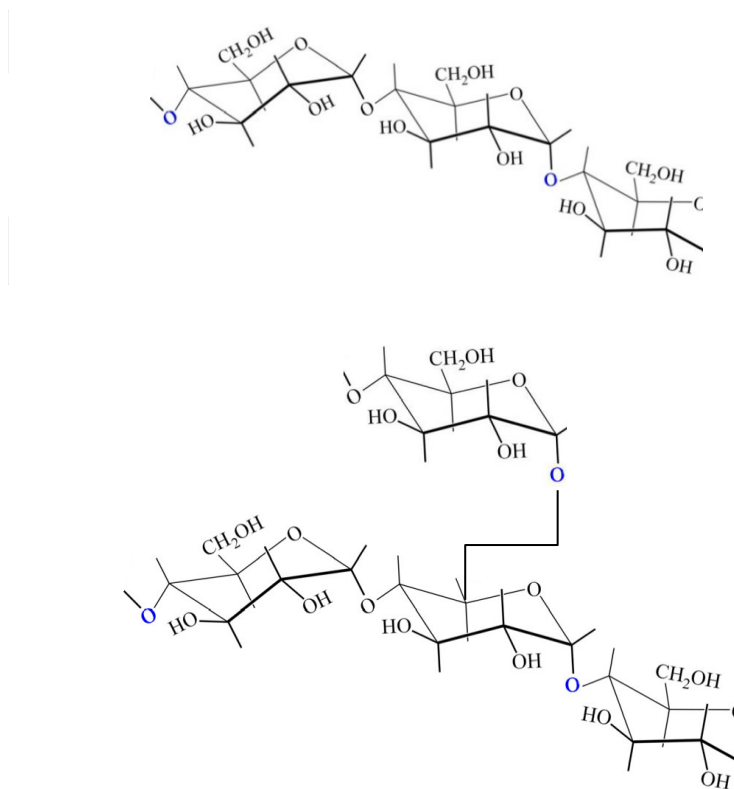
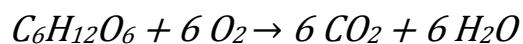


Bild 3.25: Amylose (oben) und Amylopektin (unten, nach [118])

3.3.1.2 *Thermische Zersetzung von Dextrin*

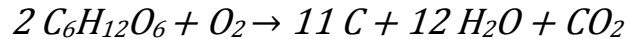
Wie in den obigen Abschnitten dargestellt, ist Dextrin ein Gemisch aus Mono-, Di- und Polysacchariden. Die thermische Zersetzung von Sacchariden erfolgt über den Prozess der Karamellisierung (160°C bis 180°C) zu Kohlenstoff (C) und dessen vollständiger Zersetzung durch eine katalytische Reaktion bei ca. 400°C. Am Beispiel der Verbrennung von Glucose ($C_6H_{12}O_6$) findet folgende Gesamtreaktion statt:



(Gl. 3.33)

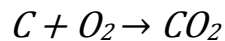
Während dieser finden zwei Teilreaktionen statt:

- a) Karamellisierung mit Endprodukt Kohlenstoff



(Gl. 3.34)

- b) Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlenstoffdioxid



(Gl. 3.35)

Der Prozess der Karamellisierung beinhaltet das Schmelzen der Saccharide und der darauffolgenden Farbveränderung von hell- über goldbraun bis dunkelbraun. Bei steigender Temperatur kommt es zur Zersetzung in Kohlenstoff (schwarz) und Wasser. Die Karamellisierungstemperaturen der Saccharide sind unterschiedlich. Während beispielsweise Fructose bei 110 °C karamellisiert, findet der Prozess bei Glucose bei 160°C und bei Maltose bei 180°C statt [122]. Während der Karamellisierung laufen teilweise nicht vollständig geklärte chemische Prozesse gleichzeitig ab [123]:

Veränderung der Mutarotation

Es handelt sich um eine temperaturabhängige spontane Änderung des Drehwinkels einer Lösung eines optisch aktiven Stoffes bis zum Punkt des thermodynamischen Gleichgewichts. Die Ursache dafür ist das nicht offenkettige sondern ringförmige Vorliegen von höher molekularen Sacchariden (Molekülen mit einer Aldehydgruppe und fünf oder mehr Kohlenstoffatomen). Diese Ringform wird auch als Halb-acetal bezeichnet, bei welchem die Aldehydgruppe (CHO) eine Bindung mit der vorletzten Hydroxygruppe (HO) eingeht.

Es liegen also zwei mögliche Isomere vor, d.h. chemische Verbindungen mit gleicher Summenformel und Molekülmasse, die sich je-

Inversionen:

Hier werden Moleküle, die als Disaccharide vorliegen (z.B. in Maltose, s.o.) wieder in ihre beiden Monosaccharid - Bestandteile zerlegt, wie in Bild 3.27 dargestellt:

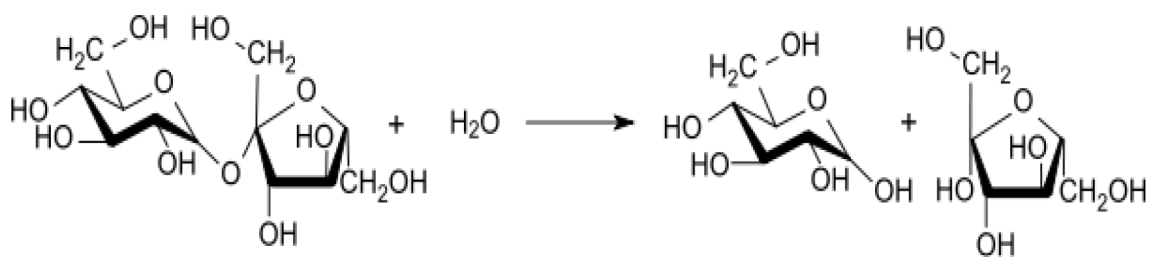


Bild 3.27: Inversion eines Disaccharids (nach [123])

Des Weiteren kommt es während der Karamellisierung zu Oxidationen, Kondensationsreaktionen, Polymerisationen, Isomerisierungen (Änderung der Atomfolge oder -anordnung) und im weiteren Verlauf eine teilweise Pyrolyse und zunehmende Verkohlung. Die Saccharide verbinden sich zu Polymeren, Ketonen und Aldehyden, von denen einige die Ursache für die braune Färbung und die charakteristischen Gerüche sind (z.B. Dihydrofuranone, Pyrone) [123].

Dem Prozess der Karamellisierung schließt sich die vollständige Umwandlung des dabei entstandenen Kohlenstoffs in Kohlenstoffdioxid an (s. Gleichung 3.35).

3.3.2 2 - Pyrrolidon (2 -Py)

Als Druckflüssigkeit wurde zb60 (3D Systems Europe Ltd., United Kingdom) als die für den eingesetzten 3D - Drucker vom Hersteller gelieferte Standardflüssigkeit verwendet. Diese enthält bis zu 1 Vol % 2 - Pyrrolidon (2 -Py) in einer wässrigen Lösung. Die Eigenschaften von 2 -Py sind aus Tabelle 3.7 ersichtlich.

Tabelle 3.7: Eigenschaften 2 - Py [127]

Eigenschaft	Wert
Schmelzpunkt	25°C
Siedepunkt	245°C
Dichte	1,12 g/cm ³
pH - Wert	9...11
dynamische Viskosität	10,2 mPa s
Zersetzungstemperatur	240°C

Die Thermogravimetrieanalyse (FG Kunststofftechnik, TU Ilmenau) liefert Bild 3.28, die Interpretation erfolgt in 3.3.2.1. Bis 100°C erfolgt die Verdampfung der wässrigen Bestandteile, weshalb der entscheidende Bereich ab 100°C hervorgehoben wurde.

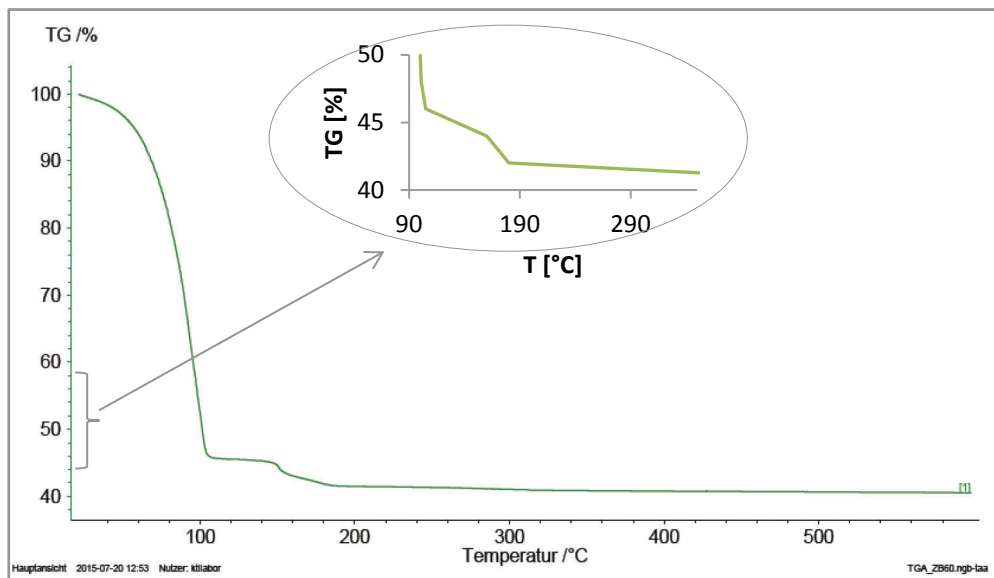


Bild 3.28: TG -Analyse von 2 -Py (1 Vol. % in wässriger Lösung)

3.3.2.1 Chemische Zusammensetzung von 2 - Pyrrolidon (2 -Py)

2 - Pyrrolidon (2 -Py) ist eine Zwischenstufe bei der Herstellung von Polyvinylpyrrolidon (PVP) [127] [128] [129]. Ausgangspunkt für die Synthese von PVP ist Acetylen. Durch Addition von Formaldehyd an Acetylen wird im ersten Schritt Butindiol gewonnen, das anschließend zu Butandiol hydriert wird (s. Bild 3.29). Der oxidative Ringschluss und die folgende Umsetzung mit Ammoniak liefern die wichtigen Zwischenprodukte γ -Butyrolacton (GBL) und 2 - Pyrrolidon (2 -Py). Das Monomer N - Vinylpyrrolidon (NVP) wird nun durch Addition von Acetylen an 2 -Py synthetisiert (Reppe - Vinylierung) [130] [131]. Anschließend erfolgt die radikalische Polymerisation zu Polyvinylpyrrolidon (PVP).

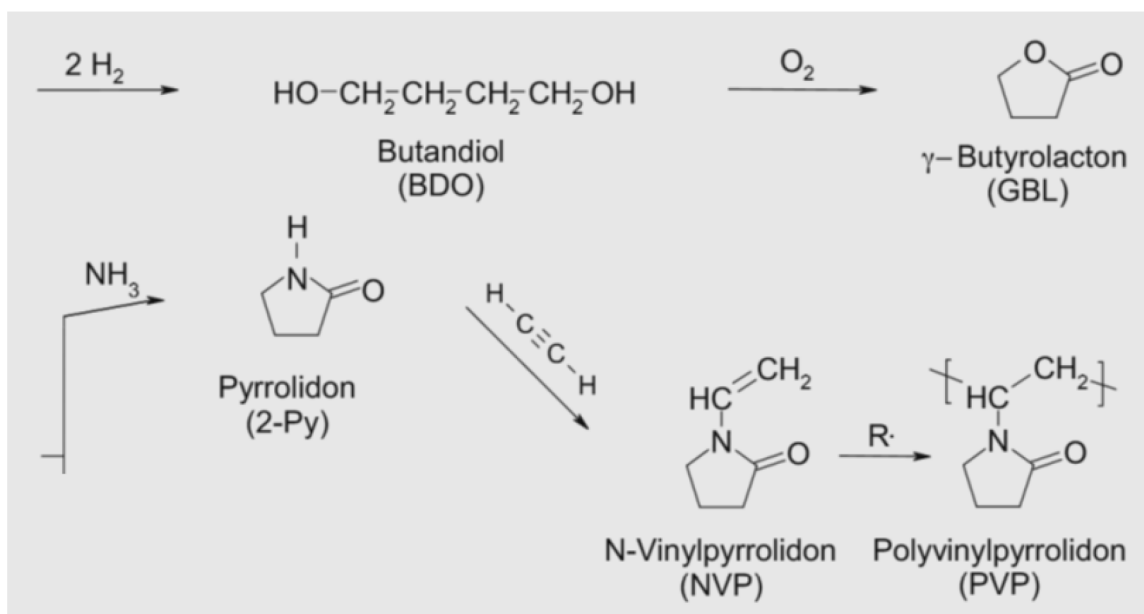


Bild 3.29: Synthese von PVP mit Zwischenprodukt 2 -Py [132]

Durch die polare Struktur der Pyrrolidoneinheit ist 2 -Py in der Lage, starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Daraus folgen die sehr gute Wasserlöslichkeit und die Löslichkeit in vielen polaren Lösungsmitteln wie z.B. Methanol und Ethanol. Des Weiteren besitzt

2 -Py eine gute Vernetzbarkeit und Haftfähigkeit an anderen Stoffen [133]. Die aus diesen Eigenschaften resultierenden Anwendungen sind in medizinischen, pharmazeutischen und technischen Bereichen angesiedelt.

Die angegebene Zersetzungstemperatur (Tabelle 3.7) und die TGA - Kurve (Bild 3.28) zeigen deutlich, dass bei 150 - 200°C der größte Teil der vollständigen und rückstandsfreien Zersetzung von 2 -Py erfolgt, woraus die Eignung für den nach dem 3D - Druckvorgang erfolgenden Sinterprozess abgeleitet werden kann.

3.3.3 Wechselwirkung Bindersystem – Glaspulver

Während des Druckvorgangs wird die Druckflüssigkeit (pH - Wert 9,5) in einem Verhältnis von 1 : 3 (s. Abschnitt 4.2.1.) auf das Pulverbett (Glaspulver/Dextrin: pH - Wert 5,5) aufgesprüht und benetzt die Einzelpartikel der Schicht. Die darauffolgenden Vorgänge wurden als Voraussetzung für eine erfolgreiche Versuchsdurchführung dargestellt und interpretiert.

Mit Hilfe der Indikatorlösung Phenolphthalein in der Druckflüssigkeit und Indikatorpapier im Pulverbett konnte im Moment des Aufbringens der Druckflüssigkeit auf die Oberfläche des Pulverbettes ein pH - Wert von 5,5 - 6 festgestellt werden. Die o.g. Mengenverhältnisse von 1 : 3 führen also zu einer schnellen Neutralisation der basischen Druckflüssigkeit.

Die Folgen lassen sich anhand des Zetapotentials (ζ) erklären. Hierbei handelt es sich um ein Maß für die Oberflächenladung und das Transportvermögen von Partikeln in Suspensionen und in Grenzschichten von Festkörpern zu Flüssigkeiten [10], wie es beim Benetzen der Glaspulverpartikel durch die Druckflüssigkeit gegeben ist. Das Zetapotential ist von der ionischen Umgebung eines Feststoff-

teilchens abhängig. Ein hohes Zetapotential bedeutet, dass sich die Partikel gut bewegen können, während bei einem geringen Zetapotential Agglomeration auftritt. Bei anorganischen Stoffen wie Glaspulvern sind Höhe und Vorzeichen des Zetapotentials vom pH - Wert abhängig, wie in Bild 3.30 dargestellt. Der Bereich in dem das Zetapotential (ZP) gleich Null ist, wird als isoelektrischer Punkt (IEP) bezeichnet.

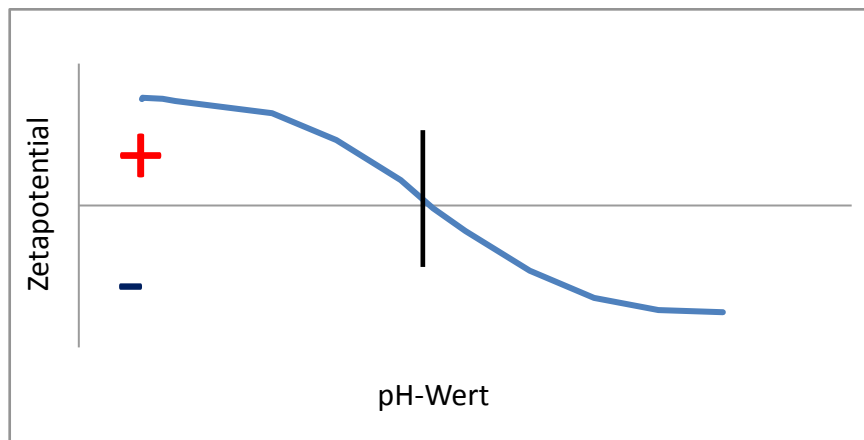


Bild 3.30: Zetapotential (ζ) und pH - Wert [134]

Mit den ionischen Einflüssen auf die Grenzschicht kann der elektrische Ladungshaushalt eingestellt werden, je nachdem, welche Wechselwirkung erwünscht ist.

Wirkt neben der rein elektrostatischen keine andere Kraft, bleibt die Van der Waal'sche Kraft bestehen, welche in kürzester Distanz stark anziehend wirkt. Nähert sich das Zetapotential dem Nullpunkt, überwiegt die Van der Waal'sche Anziehung und die Partikel agglomerieren [134]. Das ist das Ziel bei der Wechselwirkung Bindersystem – Glaspulver, welches durch einen pH - Wert von 5,5 - 6 erreicht wird. Im Anschluss kommt es zur Auflösung des im Pulver befindlichen Dextrins durch die Druckflüssigkeit, wodurch die agglomerierten Einzelpartikel verklebt werden. Somit ist die Formstabilität des

Rohlings, welcher zur Trocknung im Pulverbett verbleibt, nach der Entnahme durch Feststoffbrücken aus Dextrin gewährleistet.

Die Vorgänge bei der Wechselwirkung Bindersystem – Glaspulver lassen sich also in folgenden Schritten zusammenfassen:

1. Agglomeration der Pulverpartikel durch Senkung des Zetapotentials
2. Fixierung der Agglomeration durch gelöstes und später getrocknetes Dextrin

3.4 Probenherstellung

Die Probenherstellung umfasste vier Schritte: Glaspulveraufbereitung, 3D – Drucken der Rohlinge für Sinterglaskörper, Entbinder- und Sinterprozess sowie Einschmelzen der Sinterglaskörper zu Glasdurchführungen, wie in Bild 3.31 dargestellt und in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

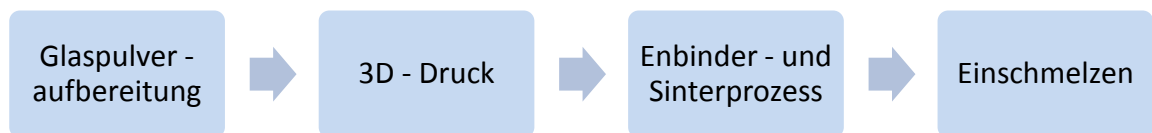


Bild 3.31: Schematische Darstellung der Herstellung von Sinterglaskörpern und deren Einschmelzen zu Glasdurchführungen

3.4.1 Glaspulveraufbereitung

Ausgangspunkt waren gesiebt und klassiert angelieferte reine Glaspulver, welche nach Ermittlung ihrer Korngrößenverteilung hinsichtlich ihrer Feinanteile (FA) modifiziert und mit dem Bestandteil des Bindersystems Dextrin (7 %) versetzt wurden.

Die Modifizierung durch Feinanteile (Angabe in Masse - %) erfolgte im Ergebnis der theoretischen Betrachtungen aus Kapitel 3.2.2. und

von Voruntersuchungen, um dem Ansatz zur Untersuchung der aktiven Beeinflussung der Fließfähigkeit der Glaspulver mittels Variation der Korngröße und Korngrößenverteilung gerecht zu werden. Es sollten Glaspulvermischungen mit verschiedenen Korngrößen und -verteilungen oder Kombinationen verschiedener Korngrößen hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit im 3D - Druck - Prozess hergestellt werden.

Über die Bezeichnung und Zusammensetzung der Glaspulver (GP) gibt Tabelle 3.8 Auskunft:

Tabelle 3.8: Zusammensetzung, Bezeichnung und Siebklassierung der Glaspulver (GP) mit Feinanteilen (FA)

FA [%]	Barium-Alkalisilicatglas-pulver	Alkali-Barium-Borosilicatglaspulver	Alkali-Borosilicatglas-pulver
0	GP1_0, GP1a_0 < 88µm, < 149µm	GP2_0 < 149µm	GP3_0; GP4_0 < 165µm; < 149 µm
10	GP1_10	GP2_10	
20/25	GP1_20/GP1_25, GP1a_20	GP2_20	GP3_20; GP4_20
30	GP1_30; GP1a_30	GP2_30	GP4_30
40		GP2_40	

Der schematische Ablauf der für diese Arbeit entwickelten Pulveraufbereitung ist Bild 3.32 dargestellt. Zu Beginn erfolgt die Teilung der Gesamtmenge des Glaspulvers in die für die Feinanteile benötigte Menge und die Restmenge. Die Herstellung der Feinanteile erfolgte zusammen mit der Aufbereitung des Dextrins in einer Mörsermühle mit Achat - Mörserkopf vom Typ Pulverisette der Firma Fritsch (Zeit des Mahlens $t_m = 10$ min; 70 U/min). Die Glaspulverpartikel fungieren, wie in Kapitel 3.3.1. beschrieben, beim Mahlprozess sowohl als Mahlkörper als auch als Dispergator für das ansonsten Schichten und

Plättchen bildende Dextrin - Granulat. Die Feinanteile haben eine mittlere Korngröße von 2 – 3 μm . Im Anschluss an den Mahlprozess werden die dextrinhaltigen Feinanteile in die Restmenge des Glaspulvers wieder eingemischt. Hier muss besonders gründlich vorgegangen werden, um die frisch gebrochenen und besonders reaktiven Pulverteilchen möglichst gleichmäßig in der Gesamtmenge zu verteilen, um für den Druckprozess einheitliche Bedingungen im Pulverbett zu schaffen.

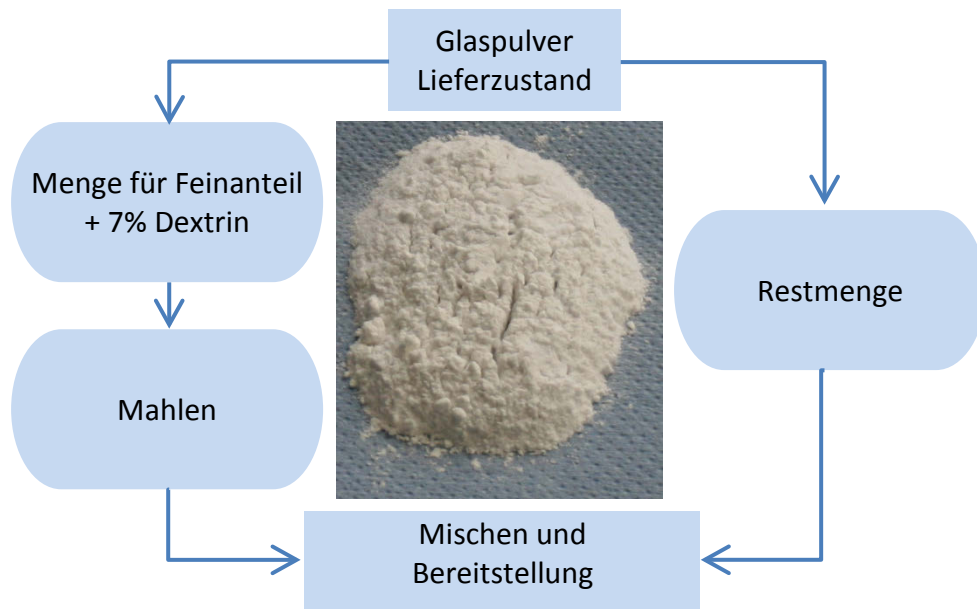


Bild 3.32: Schematische Darstellung der Pulveraufbereitung

Die in Kapitel 4.1.5. beschriebene Pulver – Optimierung erfolgte durch Siebtrennung mit der in Bild 3.33 gezeigten Vorrichtung auf einer elektrischen Rüttelplatte.

Zur Anwendung kamen metallische Analysesiebe mit Maschenweiten für Korngrößen von 20 bis 90 μm .



Bild 3.33: Siebvorrichtung zur Abtrennung der feineren Korngrößen –Fraktionen

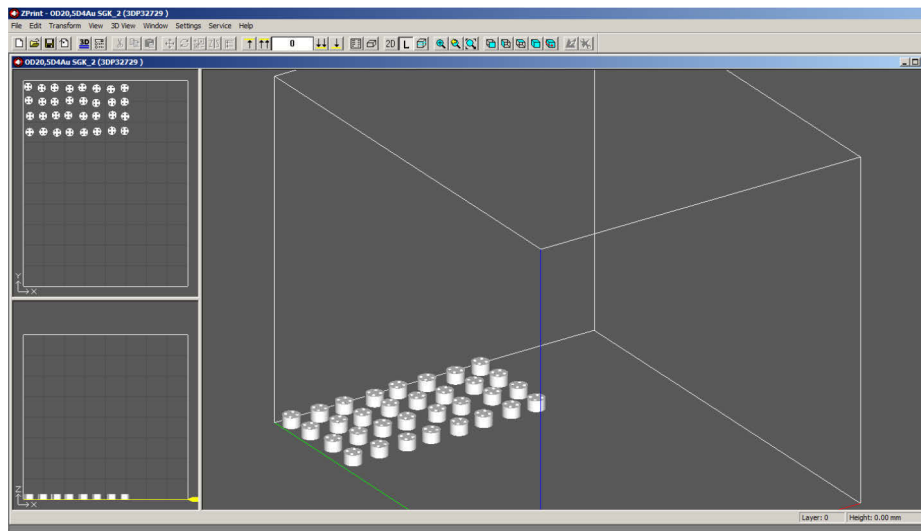
3.4.2 3D – Druck

Die Rohlinge für Sinterglaskörper wurden mit einem 3D - Drucker Z- Printer 310 (Bild 3.34), 3D Systems (ehemals Z -Corporation) unter Verwendung der zugehörigen Steuerungssoftware ZPrint (Bild 3.35) hergestellt. Die Vorrats - und Bauplattform des 3D - Druckers haben jeweils die Abmessungen 270 mm x 230 mm und die druckbaren Schichtdicken betragen 0,1 mm. Die maximale Bauteilhöhe betrug im Rahmen dieser Arbeit 30 mm.

Die zugrunde liegenden 3D - Geometriedaten wurden mittels CAD - Software (Inventor Professionell, Autodesk 2015, USA, CA) erzeugt.



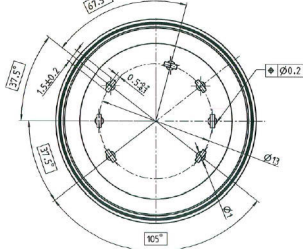

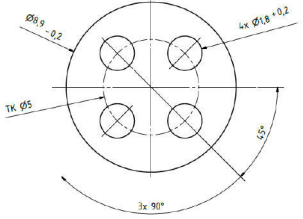

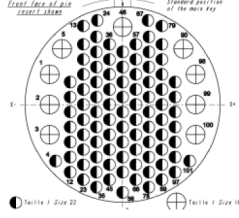

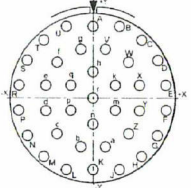

Bild 3.34: verwendeter Z -Printer 310

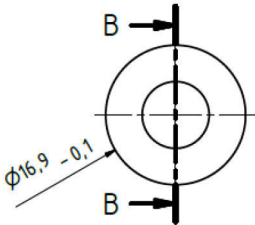

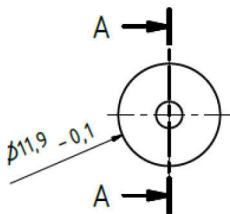

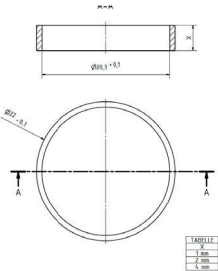
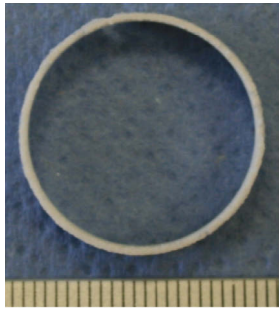
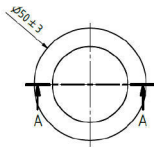



**Bild 3.35: Darstellung der virtuellen Bauplattform beim Druck von Lochzylindern mit 4
(Durchmesser $d = 7,5$ mm; Höhe $h = 5$ mm; Tunneldurchmesser $d_T = 1$ mm)**

Tabelle 3.9 zeigt die verwendeten Probengeometrien, welche in Produktion und Entwicklung eingesetzten Sinterglaskörpern entsprechen. Die Probekörper repräsentieren typische Herausforderungen wie zu realisierende Wandstärken, Tunneldurchmesser und -anzahl sowie deren Symmetrie und Maßhaltigkeit.

Tabelle 3.9: gedruckte Probengeometrien
(d: Durchmesser; h: Höhe; d_T : Tunneldurchmesser)

Nr.	Maße	Bild
1	 <p>d = 17 mm; h = 5 mm; d_T = 2 mm</p>	
2	 <p>d = 7,5 mm; h = 5 mm; d_T = 1 mm</p>	
3	 <p>d = 31mm; h = 5 mm; d_{T1}=2 mm; d_{T2}=1 mm</p>	
4	 <p>d = 31 mm; h = 19 mm; d_T = 2mm</p>	

Nr.	Maße	Bild
5	 <p>$d = 17 \text{ mm}; h = 13,5 \text{ mm}; d_T = 8 \text{ mm}$</p>	
6	 <p>$d = 12 \text{ mm}; h = 13,5 \text{ mm}; d_T = 3,5 \text{ mm}$</p>	
7	 <p>$d_1 = 22,8 \text{ mm}; d_2 = 22 \text{ mm}; h = 6 \text{ mm}$</p>	
8	 <p>$d_1 = 50 \text{ mm}; d_2 = 40 \text{ mm}; h = 15 \text{ mm}$</p>	

Das Glaspulver wurde in den Vorratsbehälter des Druckers eingefüllt und durch Andrücken leicht verdichtet. Nach Beendigung des Druckvorganges wurde eine Schale mit Silica - Perlen in den Druckraum gestellt, um die Trocknung der Rohlinge zu beschleunigen, welche für etwa 48 h im Pulverbett belassen wurden.

Nach der Entnahme wurden sie von überschüssigem Pulver befreit und je nach geometrischen Besonderheiten entweder noch ca. 48 h in der Reinigungsstation belassen oder sofort nachbearbeitet. Die Nachbearbeitung erforderte insbesondere bei den Tunneln methodisches Vorgehen durch Ausblasen mit Pressluft und gegebenenfalls leichtes An- oder Durchbohren mit speziellen Handbohren. Dieses Vorgehen war bedingt durch die Kapillarwirkung des Bindersystems, welches sich in geringem Maß auf die nichtbedruckten Gebiete (Tunnel) ausbreitete. Eine Absenkung des Bindemittelgehaltes war zugunsten der notwendigen Stabilität der Rohlinge keine Option. Um die Nachbearbeitung vornehmen zu können, müssen die Rohlinge für Sinterglaskörper eine Druckfestigkeit von mindestens 30 MPa aufweisen.

3.4.3 Entbinder- und Sinterprozess

Die gedruckten und nachbearbeiteten Rohlinge für Sinterglaskörper wurden im Ofen nabertherm P300 mit Umluft und unter Normalatmosphäre (Bild 3.36) einem Entbinder- und Sinterprozess unterzogen. Dieser kombinierte Prozess setzt sich aus dem stufenweisen Binderausbrennen und dem Sintern des Glases zusammen. Die Temperaturstufen wurden anhand der Themogravimetrie (TG) – Kurven (Bindersystem, s. Bilder 3.22 und 3.28) und der physikalischen Eigenschaften der Gläser wie Transformationspunkt, obere Kühltemperatur und Erweichungspunkt (s. Tabelle 3.1) ermittelt.



Bild 3.36: Ofenraum mit den Abmessungen 35 cm x 35 cm x 50 cm

Die Haltepunkte und -stufen des Entbinderprozesses sind den komplexen Vorgängen der in Abschnitt 3.3.1.2. ausführlich beschriebenen thermischen Zersetzung von Dextrin geschuldet und aus der Thermogravimetrie - Analyse (TG) des Dextrins in Bild 3.22 abgeleitet. Die organischen Zusätze müssen vor dem eigentlichen Sinterprozess möglichst gleichmäßig und vollständig aus dem Rohling herausgetrieben werden, weil Kohlenstoffrückstände beim darauffolgenden Einschmelzprozess Risse und durchgehende Poren bzw. das sogenannte „Schaumglas“ hervorrufen können. Die Temperaturen für den Entbinderprozess liegen zwischen ca. 100 – 400 °C. Man kann ihn in drei Schritte unterteilen [135]:

- thermische Zersetzung der organischen Zusätze;
- Diffusion der Gase durch die Werkstoffporen in den Ofenraum;
- weitere Oxidation dieser Gase im Ofenraum.

Die Abbaugeschwindigkeit der Binderbestandteile sollte die Diffusionsgeschwindigkeit der Pyrolyseprodukte im Rohling nicht über-

schreiten, da es sonst zu einer Drucküberhöhung der gasförmigen Pyrolyseprodukte kommen könnte, die zu Rissen und zur Zerstörung des Körpers führen würden. Die Heizrate sollte so gestaltet werden, dass ein konstanter Gewichtsverlust anstelle einer konstanten Temperaturerhöhung stattfindet. Viele Haltezeiten im unteren Temperaturbereich werden empfohlen; eine Stunde bei ca. 400 - 600°C und anschließendes Hochheizen bis zur Sintertemperatur sind weiterhin üblich [136] [59] [137].

Förderlich für den Entbinderprozess wäre eine einheitliche, hier nicht gegebene, Korngröße. Agglomerate und Bereiche hoher Dichte wirken verlangsamen. Die Verwendung von feinem Pulver beschleunigt die Sintergeschwindigkeit, verringert aber die Geschwindigkeit der Entbinderung [138]. Zusammenfassend wurde also auf längere Entbinderzeiträume orientiert, welche entsprechend der geometrischen Besonderheiten der zu fertigenden Rohlinge gestaltet werden konnten (längere Diffusionswege – längere Zeiten).

Bild 3.37 zeigt das aufgrund der obigen Betrachtungen entwickelte Entbinder- und Sinterregime und die Veränderung der Rohlinge während dieses Prozesses. Zu Beginn werden Form und Stabilität der Rohlinge durch das Bindemittel Dextrin gewährleistet. Die Haltestufen im Entbindertemperaturbereich bei 125°C, 150°C und 200°C sind dem in 3.3.1.2. beschriebenen komplexen Karamellisierungsprozess mit einem Masseverlust (Dextrin) von ca. 5 % (s. Thermogravimetrie-Analyse (TG) des Dextrins in Bild 3.23) geschuldet. Zeiten von jeweils 30 Minuten ermöglichen den ungestörten Ablauf der gleichzeitig stattfindenden Prozesse wie z.B. Veränderung der Mutarotation und Inversion. Die Haltestufe bei 305°C für 90 Minuten resultiert aus dem Hauptmasseumsatz des Dextrins (Bild 3.23) von ca. 70 %.

Ein weiteres langsames Aufheizen und Halten gewährleistet den vollständigen und rückstandsfreien Umsatz des Dextrins.

Der anschließende, als Sintern bezeichnete Prozessschritt findet im Transformationsbereich der Glaspulver (GP) statt. Die Form und Stabilität der Rohlinge wird hier durch das Aneinanderhaften der Oberflächen der Glaspartikel aufgrund von Viskositäten von 1012 Pa s gehalten. Die Haltestufen liegen um mehr als 100 K unter den Erweichungstemperaturen ($TE_{GP1} = 663^{\circ}\text{C}$; $TE_{GP2,3,4} = 712$ bis 718°C , s. Tabelle 3.1) der Glaspulver. Dies ermöglicht eine gleichmäßige Temperaturverteilung in den Probekörpern als Vorbereitung für die Annäherung an die Erweichungstemperaturen. Die Endtemperatur bei GP1 liegt ca. 50 K unter der Erweichungstemperatur, bei GP2,3,4 ca. 10 bis 50 K. Diese Annäherungen reichen aus, um die in Kapitel 2.2.2. erläuterten Sintervorgänge zu ermöglichen. An der Oberfläche der Glaspartikel werden Viskositäten von $4 \cdot 10^6$ Pa s [47] erzeugt, welche an den Kontakten der Pulverpartikel eine Ausbildung der Sinterhalse hervorrufen und damit eine punktuelle Verbindung herstellen. Die Ermittlung der Temperaturdifferenzen zu den Erweichungstemperaturen und der jeweiligen Verweilzeiten erfolgte anhand von empirischen Werten. Sehr gut erkennbar im Bild 3.36 ist die Größenveränderung, also die in Kapitel 4.2.3. näher erläuterte Schwindung der Rohlinge beim Erreichen des Endtemperaturwertes.

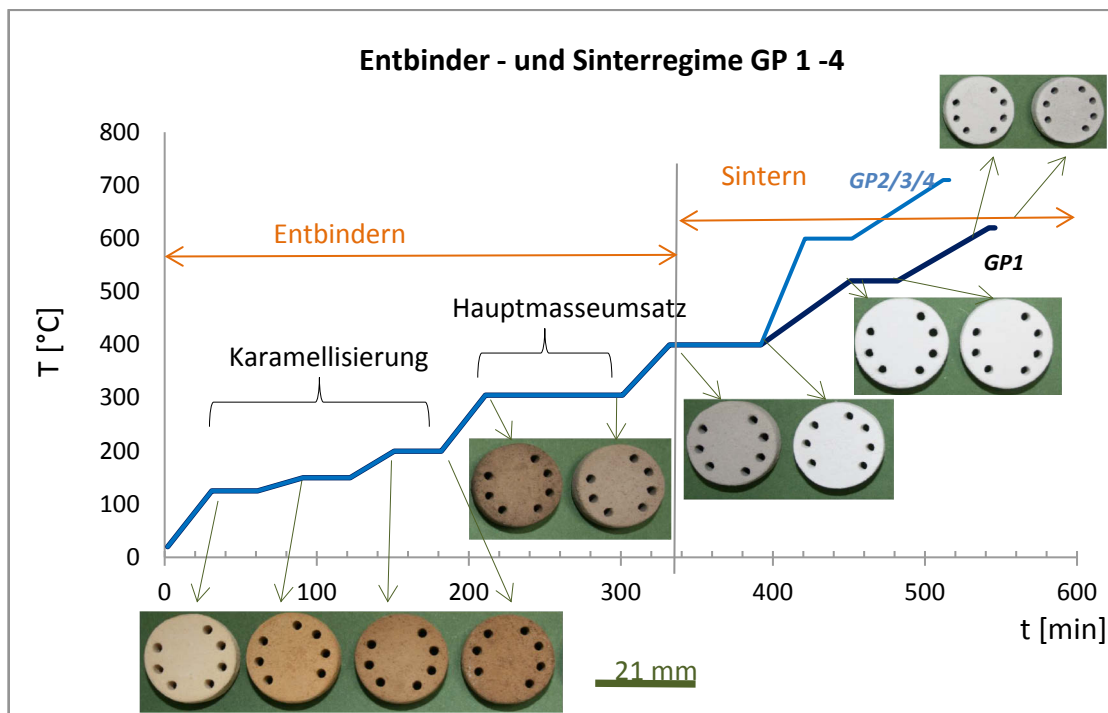


Bild 3.37: Entbinder - und Sinterregime GP1 -4 und Veränderungen am Beispiel von Rohlingen aus GP1

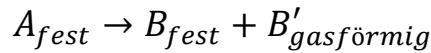
Im Ergebnis dieses Prozesses lagen Sinterglaskörper für das Montieren der Glasdurchführungen und anschließendem Einschmelzen vor.

3.4.3.1 Modellierung des Entbinderprozesses - Formalkinetische Analyse und Modellierung

In dieser Arbeit bestand das Bestreben, Methoden der thermokinetischen Analyse (auch als kinetische oder thermische Analyse bezeichnet) zur Ermittlung von Prozessdaten und -zuständen heranzuziehen und diese zur Entwicklung von thermokinetischen Modellen für die Vorgänge im Ofenprozess zu nutzen, um anhand dieser die entwickelten Entbinderregime zu überprüfen und Prozesssicherheit zu erlangen [139].

Das Kennzeichen der formalkinetischen Analyse und Modellierung ist ein kinetisches Modell auf Basis der formalen Beschreibung einer Reaktion [140] [141]. Dies lässt sich anhand einer allgemeinen Reakti-

ongleichung für die Reaktion eines festen Ausgangsstoffs A in einen festen und einen gasförmigen Stoff B und B' beschreiben:



(Gl. 3.36)

Unter Verwendung der Umsetzungsfunktion U , die von der Reaktionszeit t , der Temperatur T und der Konzentrationen von Edukten e und Produkten p abhängt, gilt folgender Zusammenhang:

$$U(t, T, e, p) = \frac{de}{dt}$$

(Gl. 3.37)

Des Weiteren wird angenommen, dass die Umsetzungsfunktion U in zwei Teilfunktionen k und f aufgespaltet werden kann:

$$U(t, T, e, p) = k(T(t)) \cdot f(e, p)$$

(Gl. 3.38)

Für Einstufenreaktionen ($A \rightarrow B$) kann mit Hilfe des Umsetzungsgrades x die Funktion $f(e, p)$ in die Form $f(x)$ umformuliert werden. Dabei gelten:

$$e = 1 - x; p = x$$

Demzufolge kann die Gleichung 3.38 nur für einstufige Reaktionen analytisch gelöst werden. Bei mehrstufigen Reaktionen entstehen Systeme von Differentialgleichungen, die jedoch nicht mehr analytisch zu lösen sind [142]. Reaktionstypen und dazugehörige Reaktionsgleichungen für $f(e, p)$ sind in der Erläuterung des Softwaremoduls „Thermokinetics“ von Netzsch enthalten [143]. Für die Beschreibung der ersten Teilfunktion $k(T(t))$ wird die Arrhenius - Gleichung, mit dem Frequenzfaktor A und der Aktivierungsenergie E herangezogen,

mit welcher kinetisch aktivierte Prozesse betrachtet werden (R : universelle Gaskonstante):

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right)$$

(Gl. 3.39)

Als zusätzliches wichtiges Kennzeichen werden die für das formal-kinetische Modell erforderlichen Parameter durch die gleichzeitige Analyse aller vorliegenden Messkurven einer kinetischen Analyse bestimmt. Mit der gemeinsamen Auswertung aller Messkurven besitzt das Modell nur dann Gültigkeit, wenn alle Messungen hinreichend genau approximiert werden, womit die Vorhersagegüte des Modells im Bereich des gesamten Untersuchungsgebietes steigt. In Tabelle 3.10 sind beispielhaft für die Modellierung einer thermogravimetrischen Messung (zweistufige Folgereaktion $A \rightarrow B \rightarrow C$) die verwendeten Modellparameter gezeigt. Diese Parameter werden über ein hybrides Verfahren aus der Kombination eines ableitungsfreien regularisierten Gauss - Newton - Verfahrens mit einer Schrittlängenoptimierung berechnet. Hierbei handelt es sich um ein numerisches Verfahren zur Lösung nichtlinearer Minimierungsprobleme mit der Methode der kleinsten Quadrate [140] [143] [144].

**Tabelle 3.10: Parametersatz für eine thermogravimetrische Messung.
Reaktionsschema einer zweistufigen Folgereaktion ($A \rightarrow B \rightarrow C$) [145]**

Parameter	Bedeutung
lg A1 [s ⁻¹] E1 [(kJ/mol)] n1	Stufe 1: $A \rightarrow B$ Logarithmus des Frequenzfaktors von Stufe 1 Aktivierungsenergie von Stufe 1 Reaktionsordnung von Stufe 1
lg A2 [s ⁻¹] E2 [(kJ/mol)] n2	Stufe 2: $B \rightarrow C$ Logarithmus des Frequenzfaktors von Stufe 2 Aktivierungsenergie von Stufe 2 Reaktionsordnung von Stufe 2
React. 1	Anteil der Stufe 1 am Gesamtmasseverlust
MassDiff 1 [%] MassDiff 2 [%] MassDiff 3 [%]	Gesamtmasseverlust von Messkurve 1 Gesamtmasseverlust von Messkurve 2 Gesamtmasseverlust von Messkurve 3

3.4.3.2 Vorgehensweise zur multivariaten formalkinetischen Analyse und Modellierung (MFA)

Zur Erstellung des kinetischen Modells aus den Daten der thermischen Analyse sind eine Reihe von Bearbeitungsschritten (s. Bild 3.38) von der Erfassung der Messdaten bis hin zur Durchführung von Optimierungsstudien am implementierten Modell erforderlich [140] [144].

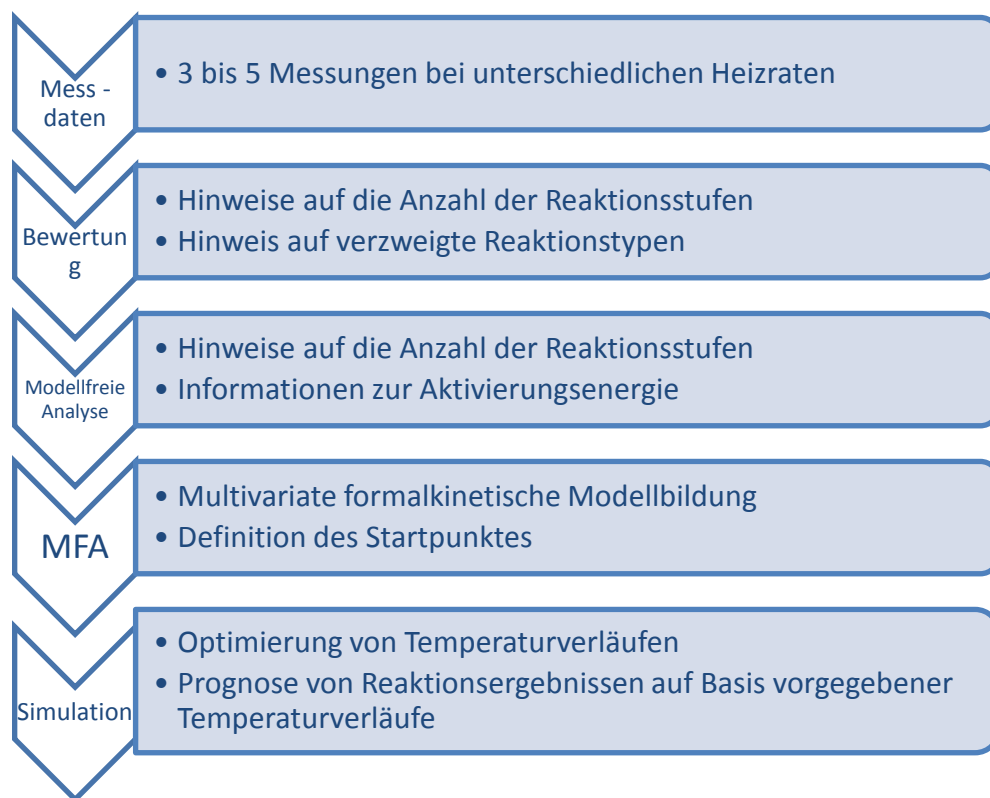


Bild 3.38: Vorgehensweise zur thermischen Analyse und Modellierung [145]

3.4.3.3 *Thermische Analyse des Binderausbrennens*

Für die Untersuchung des Ausbrennverhaltens des Dextrins bei unterschiedlichen Heizraten wurden thermogravimetrische Messungen im Fachgebiet Kunststofftechnik der TU Ilmenau durchgeführt (Netzsch TG Iris 209F1). Der zweite Bestandteil des Bindersystems, 2-Pyrrolidon, (s. Abschnitt 3.3.2.) konnte dabei vernachlässigt werden, weil seine rückstandsfreie Zersetzung bereits zu Beginn der Dextrinzersetzung abgeschlossen ist. Um einen möglichst fundierten Aussagebereich für das kinetische Modell zu erhalten, wurden mehrere Messkurven (unterschiedliche Heizraten) aufgenommen.

Dabei wurden als Heizraten 10 K/min, 20 K/min und 30 K/min (s. Bild 3.22) gewählt, exemplarisch wird in Bild 3.39 die Kurve mit einer Heizrate von 10 K/min gezeigt.

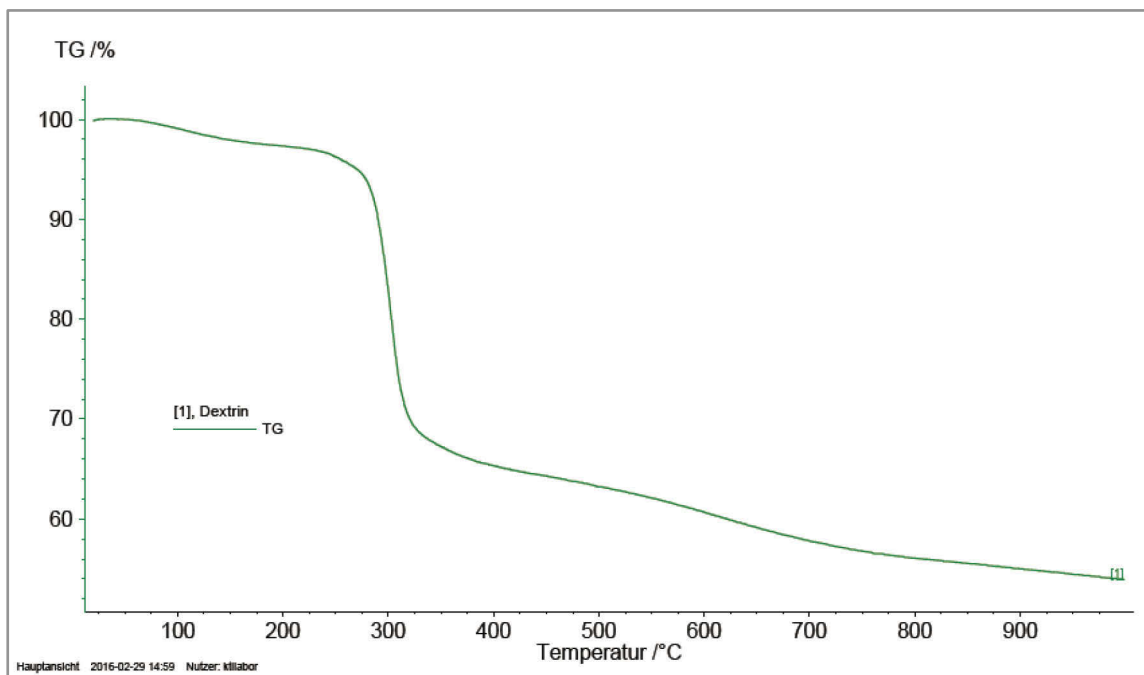


Bild 3.39: TG -Analyse für das Ausbrennen von Dextrin, Heizrate 10 K/min

Ab ca. 80 °C ist der Beginn der Reaktion für das Binderausbrennen erkennbar. Mit zunehmender Temperatur steigt der Anteil der Zersetzungsprodukte, wobei bis 350°C ein relativer Masseverlust von ca. 32 % ersichtlich ist. Bei etwa 750 °C ist der Vorgang beendet. Am Kurvenverlauf ist zu erkennen, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit eine mehrstufige Reaktion stattfindet, denn im Temperaturbereich zwischen 150 und 250 °C bzw. bei 300 °C liegen merkliche Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit vor.

Durch das Auftragen der Schichten und das lokale Verkleben des Binders beim 3D - Druck kann die Gefügestruktur derart beeinflusst werden, dass bei der thermischen Behandlung unterschiedliche Ausgasungseffekte für den Binder (Kinetik der Ausgasung) auftreten.

Für die Durchführung der unter 3.4.3.3. beschriebenen Vorgehensweise zur multivariaten formalkinetischen Analyse und Modellierung (MFA) zur Erstellung des kinetischen Modells aus den Daten einer thermischen Analyse wurde das Softwaremodul „Thermokinetics“

von Netzsch im Rahmen einer begleitenden Masterarbeit an der TU Ilmenau verwendet [143] [146]. Die darin enthaltenen Schritte werden im Folgenden erläutert.

3.4.3.4 Modellfreie Analyse der TG - Messungen – Friedman - Analyse

Durch die modellfreie Schätzung können die Anfangsparameter für die weitere Berechnung des kinetischen Modells ermittelt werden. Zur Beurteilung der Messkurven und der vorliegenden Reaktionscharakteristik des Binderausbrennens wurden mit Hilfe der Friedman-Analyse Aussagen über die Größenordnung der Aktivierungsenergie getroffen [147]. Zudem sind aus den Graphen dieser Analyse wichtige Informationen zum vorliegenden Reaktionstyp entnommen worden. Der Vorteil einer modellfreien Analyse besteht darin, dass der eigentliche Prozess nicht bekannt sein muss, die Daten der thermischen Analyse sind ausreichend.

Insbesondere ist dies von hoher Wichtigkeit für die komplexe Zersetzung von Dextrin, bei welcher einige Prozesse parallel ablaufen und noch nicht vollständig geklärt sind (s. 3.3.1.2.). Die Methode wird auch als Isoumsatzmethode bezeichnet, d.h. eine Serie von nichtisothermen Messungen weist bei unterschiedlichen Heizraten den gleichen Umsatz bei unterschiedlichen Temperaturen auf [148]. Sie wurde entwickelt, um anhand von Mehrkurvenanalysen den kinetischen Parameter der Aktivierungsenergie zu bestimmen.

In der Friedmann - Analyse [149] wird so vorgegangen, dass unter Verwendung von Gleichung 3.38 und der Arrhenius - Gleichung (Gl. 3.39) der Logarithmus der Umsatzrate dx/dt bei vorgegebenem x_i als Funktion der reziproken Temperatur dargestellt wird:

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)_{x=x_j} = \ln A + \ln f(x_j) - \frac{E}{R \cdot T_{x_j}}$$

(Gl. 3.40)

Die experimentellen Werte werden durch die Software im „Friedman-Plot“ (s. Bild 3.40) und dem „Energieplot“ (s. Bild 3.41) der Friedman - Analyse ausgegeben. In Bild 3.40 wird die Umsatzrate für verschiedene Heizraten negativ logarithmisch über dem reziproken Wert der Absoluttemperatur aufgetragen. Mit Hilfe von Geraden werden die Punkte gleichen Umsatzes miteinander verbunden. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich $\Delta E/R$ und bildet die Grundlage zur Ermittlung der Aktivierungsenergie bei gegebenem Masseverlust.

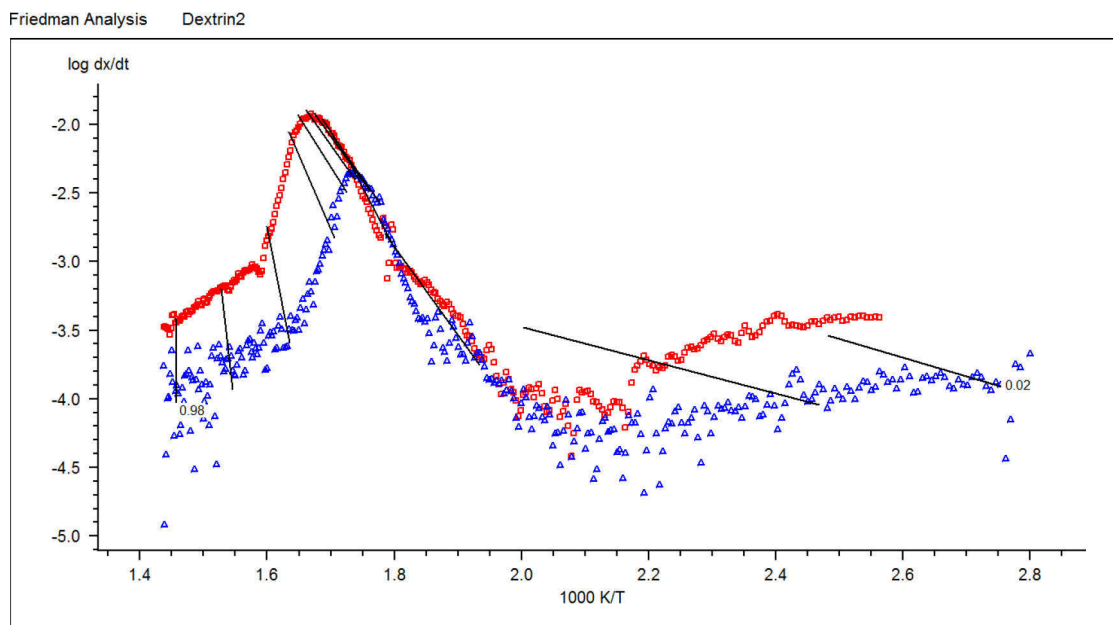


Bild 3.40: Friedman -Analyse der Messungen bei unterschiedlichen Heizraten mit Darstellung der Isoumsatzgeraden (rot: 30 K/min; blau: 10 K/min; schwarz: Isoumsatzgeraden) - „Friedman -Plot“

Aus Gleichung 3.41 kann außerdem durch Umstellung der Wert für den Frequenzfaktor $\lg A$ für eine Reaktion erster Ordnung mit $F(x) = 1 - x$ erhalten werden.

Weiterhin liefert die Friedman - Analyse (siehe Bild 3.40) erste Aussagen zum vorliegenden Reaktionstyp. Für mehrstufige Reaktionen ist die Friedman - Analyse auf die erste Stufe des Prozesses eingeschränkt. Für die Startreaktion (erste Stufe) sind aber grobe Anhaltspunkte für die Wahl des Reaktionstyps möglich. Ist der Anstieg der Messpunkte am Anfang der Reaktion ($0,02 < \text{Isoumsatz} < 0,1$) größer als der Anstieg der Isoumsatzgeraden, dann spricht dies für eine autokatalytisch aktivierte Reaktion in der ersten Stufe. Im Gegensatz dazu deutet ein kleinerer Anstieg auf diffusionsgesteuerte Anfangsreaktionen hin, was hier der Fall ist.

In Bild 3.41 wird die Entwicklung der Aktivierungsenergie E (rote Kurve) und des Frequenzfaktors A (blaue Kurve) über dem Masseverlust (Fract. Mass Loss) dargestellt. Im Verlauf der Graphen sind zwei Maxima erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass mindestens eine zweistufige Reaktion für das Ausbrennen des Binders vorliegt. Für die erste Reaktionsstufe des Prozesses kann eine Aktivierungsenergie im Bereich zwischen 20 und 60 kJ/mol abgelesen werden.

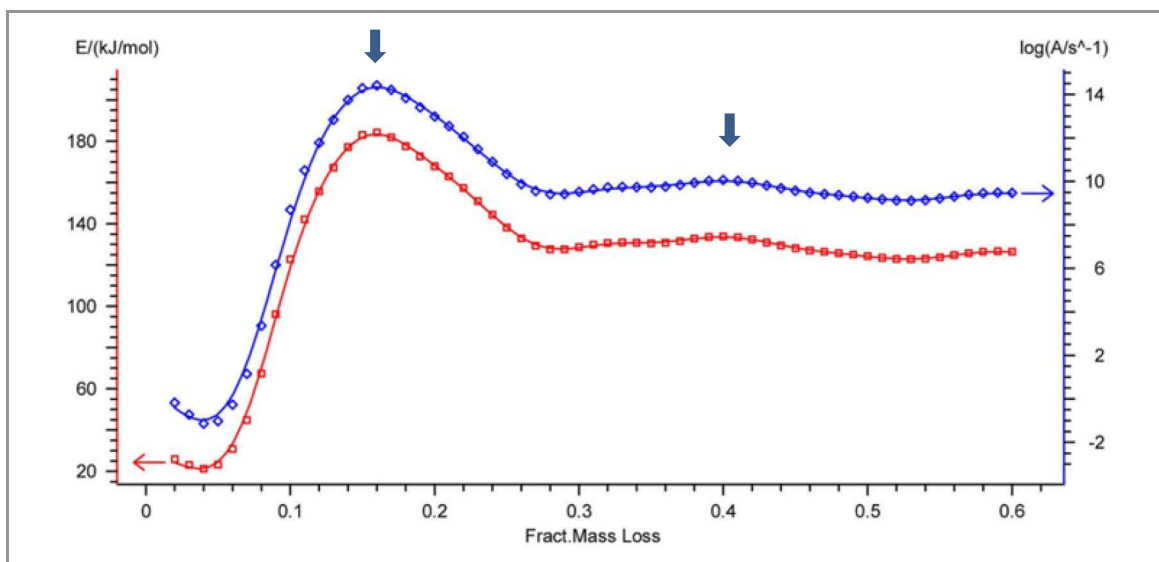


Bild 3.41: Friedman -Analyse – Entwicklung der Aktivierungsenergie E und des Frequenzfaktors A über dem Masseverlust (Fract. Mass Loss) - „Energieplot“ mit Kennzeichnung der Maxima

3.4.3.5 Kinetische Modellierung

Mit Hilfe der Informationen aus der Friedman - Analyse erfolgte die Modellierung des Prozesses. Da konkrete Hinweise auf das Vorliegen mehrstufiger Reaktionen hindeuten, wurde direkt mit der nichtlinearen Regression begonnen. Hierfür wurde das geeignete Glucose - Modell [143] zugrunde gelegt und das in Bild 3.42 gezeigte Reaktionsschema gewählt. Die dazugehörigen Reaktionen sind den Gleichungen 3.33 – 3.35 aus Kapitel 3.3.1. entnehmbar. Der Charakter des Modells ist formaler Natur, eine konkrete Zuordnung der Einzelreaktionen zu den Reaktionsstufen ist auch aufgrund der Komplexität der Dextrinzerersetzung (s. 3.3.1.2.) nicht möglich. Weiterhin weist die Friedman - Analyse darauf hin, dass für die erste Reaktionsstufe ein diffusionsgesteuerter Reaktionstyp relevant ist.

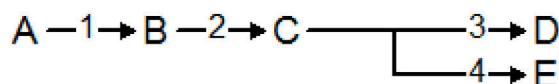


Bild 3.42: Gewähltes Reaktionsschema von Glucose für die Umsetzung von Dextrin

Da keine näheren Informationen über weitere Teilreaktionen vorlagen, wurden den Stufen 2 - 4 Reaktionstypen n-ter Ordnung zugewiesen. Mit diesem Modell wurde der Rechenlauf für die nichtlineare Regression durchgeführt. Durch iterative Berechnungsschritte wurden dabei die kinetischen Parameter bis zu den festgelegten Abbruchkriterien (Anzahl Berechnungszyklen oder Erreichen der relativen Genauigkeitsschranke für die Parameter) ermittelt, um die bestmögliche Beschreibung der Messdaten zu erreichen. Dabei kann durch die Auswahl der Startwerte für die Aktivierungsenergie oder den Frequenzfaktorfaktor die Zahl der Berechnungszyklen optimiert werden. Als Ergebnis der Regression ergibt sich eine graphische Darstellung der durch das Modell erzeugten Kurven für das Binderausbrennen (siehe

Bild 3.43). Im Diagramm werden die berechneten Parameterkurven im Vergleich zu den Messwerten dargestellt. Die Parameterkurven können den charakteristischen Verlauf des Prozesses mit der gestuften Reaktionsabfolge wiedergeben.

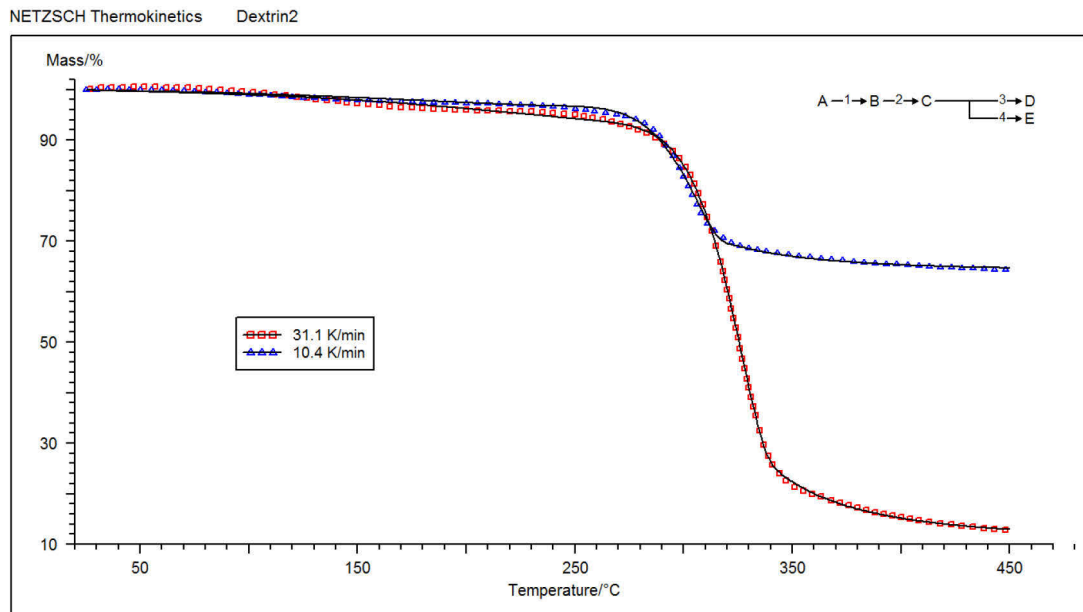


Bild 3.43: Kinetisches Modell für das Ausbrennen von Dextrin als Ergebnis der nichtlinearen Regression

Die zugehörigen Parameter (s. Tabelle 3.10) des kinetischen Modells sind in Tabelle 3.11 dargestellt. Mit dem vierstufigen Reaktionsmodell (Reaktionstyp n-ter Ordnung auf jeder Stufe) wird der Verlauf des Binderausbrennens mit allen wesentlichen Charakteristika gut wiedergegeben. Der berechnete Korrelationskoeffizient von 0,9998 (Maximalwert für den Korrelationskoeffizienten: 1), der die Anpassungsgüte des Modells an die Messdaten kennzeichnet, drückt dies aus. Die folgenden Optimierungsschritte wurden demzufolge nicht behindert. Die Ergebnisse können im verhältnismäßigen Vergleich zu Zahlen aus der Literatur als plausibel angesehen werden [145].

Tabelle 3.11: Kinetische Parameter des vierstufigen Reaktionsmodells für das Ausbrennen von Glucose (Dextrin)

Reaktionstyp	Parameter	Wert
Stufe 1: A → B Diffusionsgesteuerte Reaktion	lg A1 [s ⁻¹] E1 [kJ/mol] Reakt. 1. Ordnung	0,069 32,07
Stufe 2: B → C Reaktion n-ter Ordnung	lg A2 [s ⁻¹] E2 [kJ/mol] Reakt. 2. Ordnung	14,36 166,78 3,66
Stufe 3: C → D Reaktion n-ter Ordnung	lg A3 [s ⁻¹] E3 [kJ/mol] Reakt. 3. Ordnung	11,65 151,47 0,51
Stufe 4: C → E Reaktion n-ter Ordnung	lg A4 [s ⁻¹] E4 [kJ/mol] Reakt. 4. Ordnung	26,09 463,6 2,34

3.4.4 Einschmelzen

Nach der Montage von Metallringen und Sinterglaskörpern mit Innenleitern auf Graphitformen (Bild 3.44) folgt der Einschmelzprozess im Quarzrohrföfen (Bild 3.45) unter Schutzgasatmosphäre (N₂H₂) bei der jeweiligen Schmelztemperatur der verwendeten Gläser ($T = 900^{\circ}\text{C}/1030^{\circ}\text{C}$). Durch das Aufschmelzen des Glases entstehen vakuumdichte, druckstabile und elektrisch isolierende Glasdurchführungen.



Bild 3.44: Für den Einschmelzprozess montierte Graphitform mit Sinterglaskörpern der Maße $d = 17 \text{ mm}$; $h = 5 \text{ mm}$; $dT = 2 \text{ mm}$



Bild 3.45: Quarzrohröfen bei IL Metronic

3.4.5 Funktionsprüfungen der Glasdurchführungen

Nach dem Einschmelzen werden die gefertigten Glasdurchführungen im Hinblick auf Vakuumdichtheit, elektrische Isolationsfähigkeit und, wenn erforderlich, Druckstabilität untersucht.

3.4.5.1 Vakuumdichtheit

Die Vakuumdichtheitsprüfung [151] erfolgte mit einem Helium - Massenspektrometer PHOENIXL 300 (Fa. Leybold vacuum, Bild 3.46). Dabei wird die Glasdurchführung in eine spezielle Aufnahme gegeben, hermetisch abgedichtet und Vakuum angelegt. Durch Besprühen mit Helium wird im Falle eines Mikrolecks eine Druckzunahme im internen Massenspektrometer erzeugt und angezeigt (s. Bild 3.47).

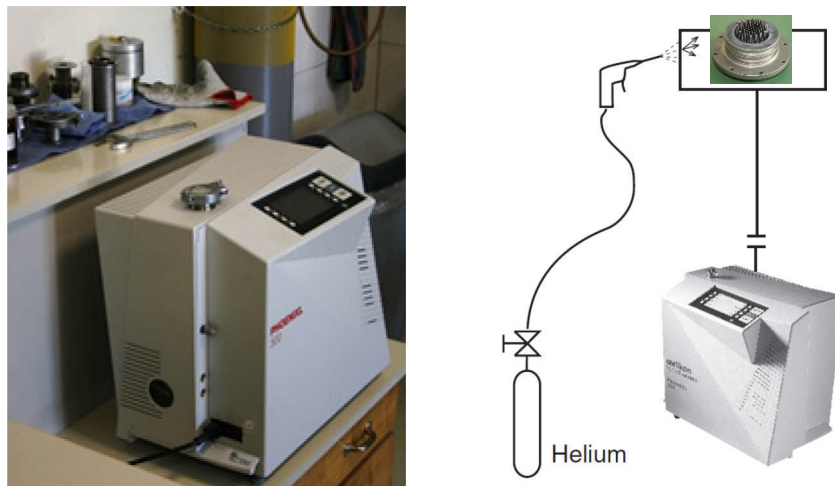


Bild 3.46: Helium -Massenspektrometer: PHOENIXL 300 und Prinzipskizze [152]

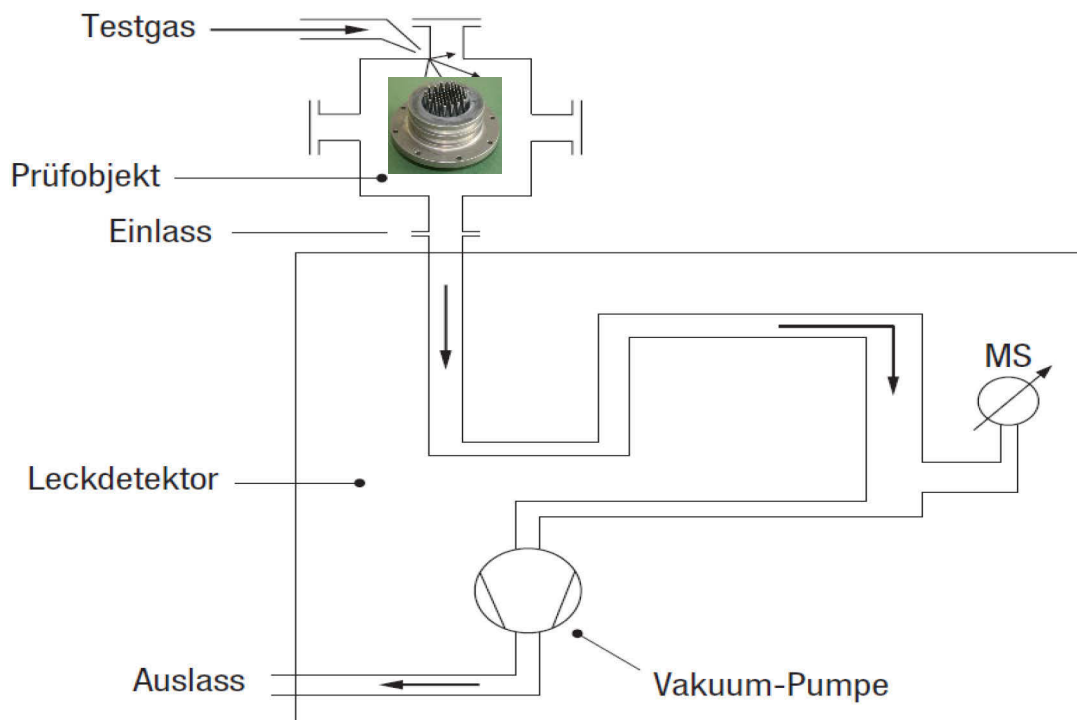


Bild 3.47: Arbeitsprinzip eines Leckdetektors mit Massenspektrometer (MS) (nach [152])

3.4.5.2 Elektrische Isolationsfähigkeit

Ein Maß für die elektrische Isolationsfähigkeit von Glasdurchführungen ist der Isolationswiderstand (R_{iso}), welcher im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung genutzt wurde. Hierbei handelt es sich um einen Oberflächenwiderstand, welcher durch die Glassorte und die Beschaffenheit der Oberfläche (Mikrorisse und –blasen) beeinflusst wird. Der Oberflächenwiderstand beträgt oft nur etwa ein Prozent des Durchgangswiderstands (R_D) [153]. Anorganische Isolierstoffe wie Glas adsorbieren Wasser und Fremdpartikel aufgrund vorliegender Ladungen und sekundärer Bindungen (Van der Waals - Bindungen) an der Oberfläche, eine Volumensorption findet nicht statt. Allerdings kann es zur Wasseraufnahme durch Kapillarkwirkung in offe-

nen Poren kommen, die durch fehlerhaftes Sintern entstanden sein könnten.

Die Messschaltung nach DIN 53482 bzw. VDE 0303, Teil 3/67 ist in Bild 3.48 gezeigt. Geprüft wird maximal eine Minute bei 1000 V (500 V) Gleichspannung. Ein spezifischer Oberflächenwiderstand lässt sich nicht berechnen, da der stromdurchflossene Querschnitt nicht ermittelbar ist, weswegen die Messwerte in Ohm angegeben werden. Um einen definierten Ausgangszustand für die Prüfung voraussetzen zu können, werden die Prüflinge z.B. in einer Ultraschallwäsche gewaschen und bei 120°C für 30 Minuten ausgeheizt.

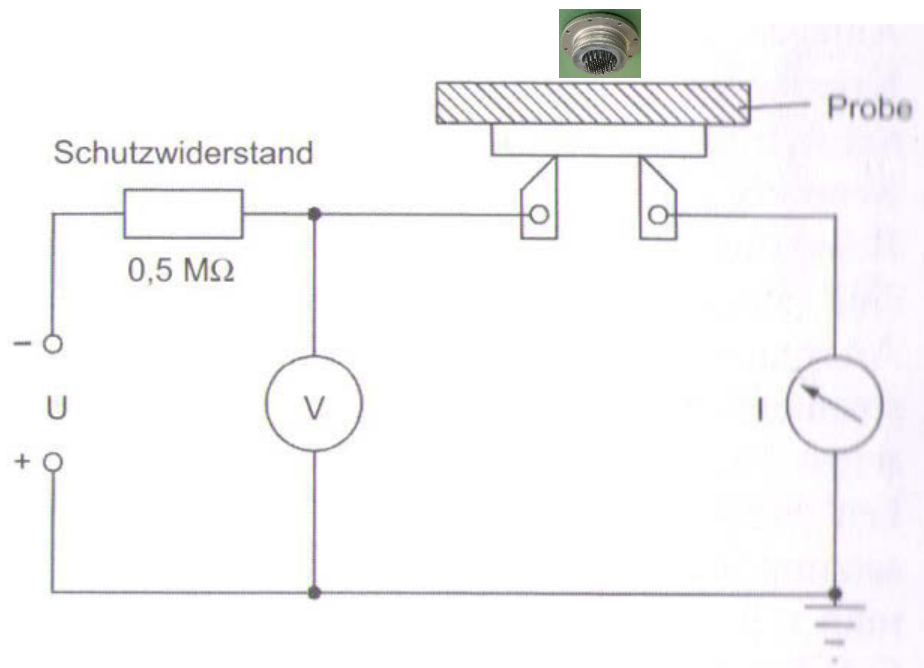


Bild 3.48: Schaltbild für die Bestimmung des Oberflächenwiderstandes (R_{iso}) [153]

3.4.5.3 Druckstabilität

Die Druckstabilität wurde im Falle des Vorliegens besonderer Anforderungen, welche aus dem Verwendungszweck der jeweiligen Glasdurchführung resultieren, mit Hilfe einer speziellen Druckprüfeinrichtung (Bild 3.49) gemessen.

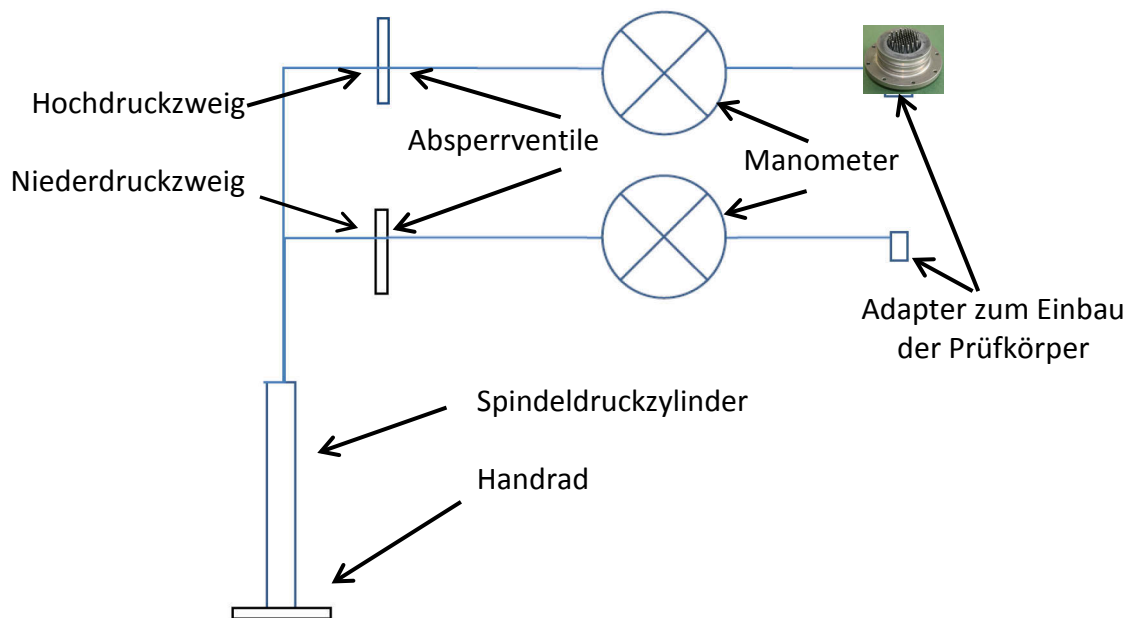


Bild 3.49: Druckprüfeinrichtung und Prinzipskizze

Hier kann mit Hilfe eines handbetriebenen Zylinders ein Druck von 4000 bar (400 MPa) erzeugt werden. Die zu prüfende Glasdurchführung wird in die Prüfkammer am Ende des Druckzweiges eingebaut und der erforderliche Prüfdruck mit Handrad und Spindeldruckzylinder aufgegeben. Das Absperrventil im Druckzweig bleibt für die vorgeschriebene Prüfzeit geschlossen. Nach Ablauf dieser Frist wird abgelesen, ob ein Druckverlust vorliegt.

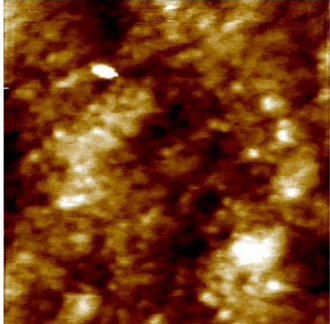
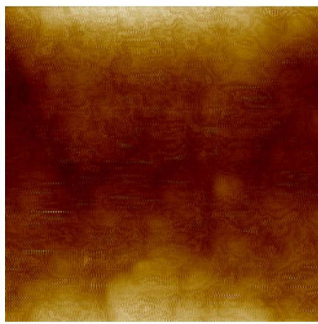
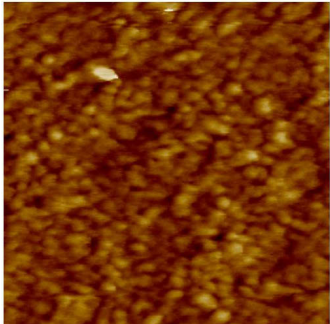
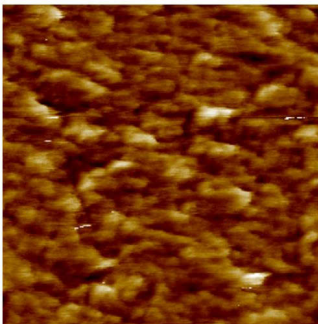
4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Glaspulveruntersuchungen

4.1.1 AFM - Untersuchungen

Bei den durchgeführten Untersuchungen konnte beobachtet werden, dass es aufgrund der dielektrischen Eigenschaften der Glaspulver zur Ablagerung von Nanopartikeln auf den Oberflächen der Glaspulverteilchen im μm -Bereich kam (s. Bild 3.4 in Kapitel 3.2). Die gemessenen Rauheiten (mittlere Rauheit $R_a = 70 \text{ nm}$ und quadratische Rauheit $R_q = 90 \text{ nm}$) auf einer gemessenen Oberfläche von $1,56 \mu\text{m}^2$ bilden demnach die Nanopartikel ab. Um diese Beobachtung zu verifizieren, wurden eine Spülung der Glaspulver mit fließendem Wasser sowie anschließender Trocknung durchgeführt und damit ein großer Teil der Nanopartikel entfernt. Die Untersuchungsergebnisse im Höhen - und Adhäsions - Modus (s. Kapitel 3.2) von Glaspulver GP1a und GP3 sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Die Darstellung der Höhenverläufe und der Oberflächenkontraste spiegeln die gemessenen Rauheiten der Partikel von GP 1a (mittlere Rauheit $R_a = 0,69 \text{ nm}$ und quadratische Rauheit $R_q = 0,88 \text{ nm}$ auf einer Oberfläche von $1 \mu\text{m}^2$) und GP3 (mittlere Rauheit $R_a = 2 \text{ nm}$ und quadratische Rauheit $R_q = 2,46 \text{ nm}$ auf einer Oberfläche von $1,05 \mu\text{m}^2$) wieder. GP1a mit der Ausgangssiebung $< 149 \mu\text{m}$ ist demnach etwas weniger rau als GP3 mit der Ausgangssiebung $< 165 \mu\text{m}$, was auf die höhere Polierwirkung der kleineren Partikel von GP1a zurückzuführen sein könnte. Wird von einer besseren Haftung und Verbindungsmöglichkeit der rauerer Partikel von GP3 ausgegangen, sollten hier bessere Verarbeitungseigenschaften hinsichtlich der Fließfähigkeit und des Verhaltens im Entbinder - und Sinterprozess gegenüber GP 1a zu erwarten sein.

Tabelle 4.1: AFM -Untersuchungen GP1a und GP3
(die Umrechnung der Maßstabsangaben von mV in nm erfolgte durch eine
programminterne Auswertungstabelle)

	Glaspulver GP1a	Glaspulver GP3
Oberflächen- topographie (Höhenmodus)	 0.0 Height Sensor 1.0 μm	 0.0 Height Sensor 1.0 μm
Oberflächen- kontrast (Adhäsions- modus)	 0.0 Adhesion 1.0 μm	 0.0 Adhesion 1.0 μm

4.1.2 Korngrößenverteilungen

Für die Untersuchungen standen die in Tabelle 3.8 aufgeführten Glaspulver (GP) zur Verfügung. Voruntersuchungen haben ergeben, dass für einen erfolgreichen 3D – Druck von Glaspulver ein Feinanteil notwendig ist. Um den optimalen Feinanteil zu ermitteln, die erforderliche bimodale Korngrößenverteilung [34] [43] besser auszuprägen und Aussagen über eine optimale Verteilung treffen zu können, wurden Anteile der Glaspulver einem Mahlprozess unterzogen (s. 3.4.1.) und wieder eingemischt (s. Tabelle 3.8, Feinanteil FA). Die hergestellten Feinanteile haben eine durchschnittliche Korngröße von

2 – 3 μm , welche für die Einstellung der Korngrößenverteilungen geeignet ist. Die Feinanteile 10 % und 40 % wurden nicht bei allen Glaspulvern eingemischt, da sich im Verlauf der weiter unten beschriebenen Untersuchungen herausstellte, dass diese nicht zielführend waren. Von Glaspulver GP3 wurde nur ein Feinanteil von 20 % hergestellt, weil die vorhandene Pulvermenge nicht ausreichend war. Darüber hinaus zeichneten sich schon zu Beginn der Untersuchungen die vergleichsweise deutlich guten Eigenschaften dieser Glaspulvermischung ab.

4.1.2.1 Verifizierung der optischen Methode zur Ermittlung der Korngrößenverteilungen (KGV)

Die Eignung des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten optischen Verfahrens zur Ermittlung der Korngrößenverteilungen wurde anhand von Laserdiffraktometrie - Untersuchungen bei der Firma Oerlikon in Barchfeld nachgewiesen (s. Abschnitt 3.2.). Die Untersuchungsergebnisse der Glaspulver GP1_20 und GP3_20 aus den Darstellungen in Bild 4.1 wurden denen aus der optischen Methode gegenübergestellt und verglichen.

Hier ist festzustellen, dass die Laserdiffraktometrie - Kurven bei GP1_20 leicht und bei GP3_20 erheblich voneinander abweichen. Die Erklärung könnten die mikroskopischen Aufnahmen, wie in Bild 4.2 gezeigt, liefern. Erkennbar sind die beim Mahlvorgang entstandenen Bruchstücke der Pulverbestandteile. Während der Korngrößenanalyse wird diesen Bruchstücken aufgrund ihrer teilweise ausgebildeten Kugelform durch den Rechenalgorithmus des Laserdiffraktometers möglicherweise ein größerer Durchmesser zugeordnet. Im Bildbearbeitungsprogramm der optischen Methode wird grundsätzlich von unregelmäßig geformten Partikeln ausgegangen, so dass insbe-

sondere bei GP3_20 höhere Anteile im feineren Bereich angegeben werden.

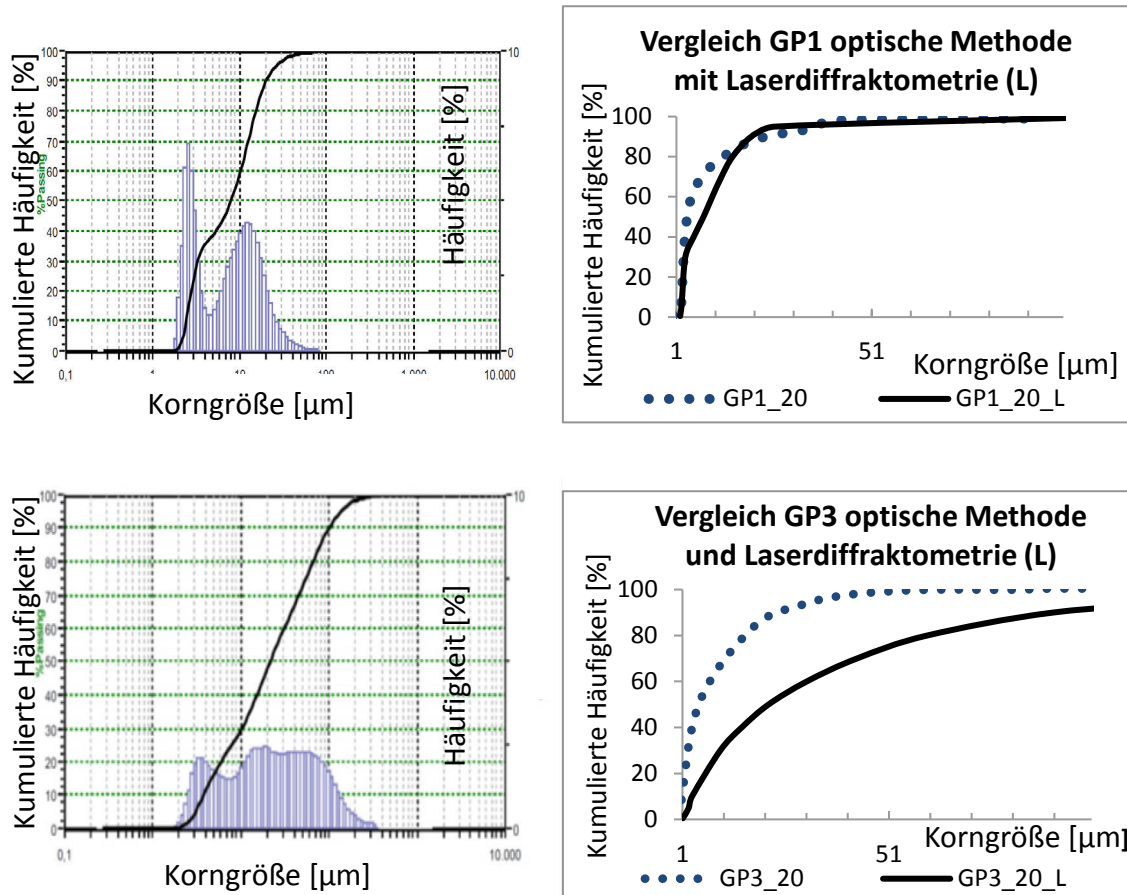


Bild 4.1: Gegenüberstellung der Korngrößenverteilungen aus Laserdiffraktometrie (links) und optischer Methode (rechts)

Da festgestellt werden konnte, dass die Kurvenverläufe qualitativ übereinstimmen und die quantitativen Abweichungen erklärbar sind, wird die optische Methode als geeignet eingestuft und im Folgenden für die Analysen verwendet. Leichte, im Hinblick auf die technologische Umsetzbarkeit der Ergebnisse, tolerierbare Abweichungen ergeben sich aus der Umwandlung der Normal- in die Summenverteilungen.

4.1.2.2 *Ergebnisse der Untersuchungen der Korngrößenverteilungen und Korngrößenanalysen*

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Glaspulver unterscheiden sich nur hinsichtlich des Vorhandenseins der Feinanteile. Exemplarisch ist in Bild 4.2 Glaspulver GP3 ohne und mit 10 %igem Feinanteil (FA) gezeigt.

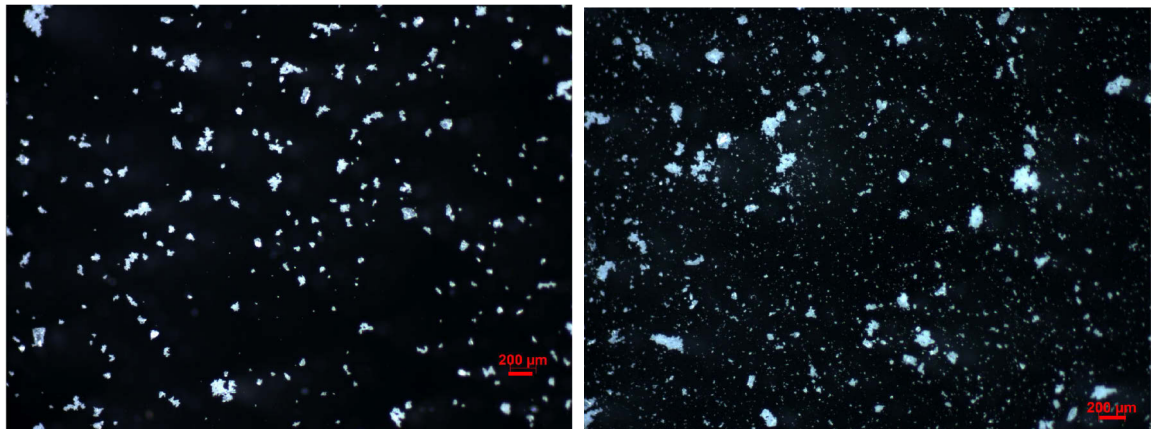


Bild 4.2: GP3 ohne FA (links) und mit 10 % FA (rechts)

Die aus den entsprechenden Normalverteilungen ermittelten Summenkurven der Korngrößenverteilungen der untersuchten Glaspulver werden in den Bildern 4.3 – 4.5 gezeigt.

Die Summenkurven der Korngrößenverteilungen (KGV) aller Glaspulver ohne Feinanteil zeigen den mehr oder weniger ausgeprägten typischen „Doppel S“-Verlauf für die bimodale Verteilung [57]. Die Breite der Verteilungen entspricht der jeweiligen Ausgangssiebung.

Alle Summenkurven des GP1 in Bild 4.3 (feinste Ausgangssiebung $< 88 \mu\text{m}$) ohne und mit Feinanteilen 10 % bis 30 % liegen unter ca. $5 \mu\text{m}$ Korngröße nahe beieinander, um sich dann im Verhältnis ihrer Mischungen jeweils zum feineren Korngrößenbereich zu verschieben.

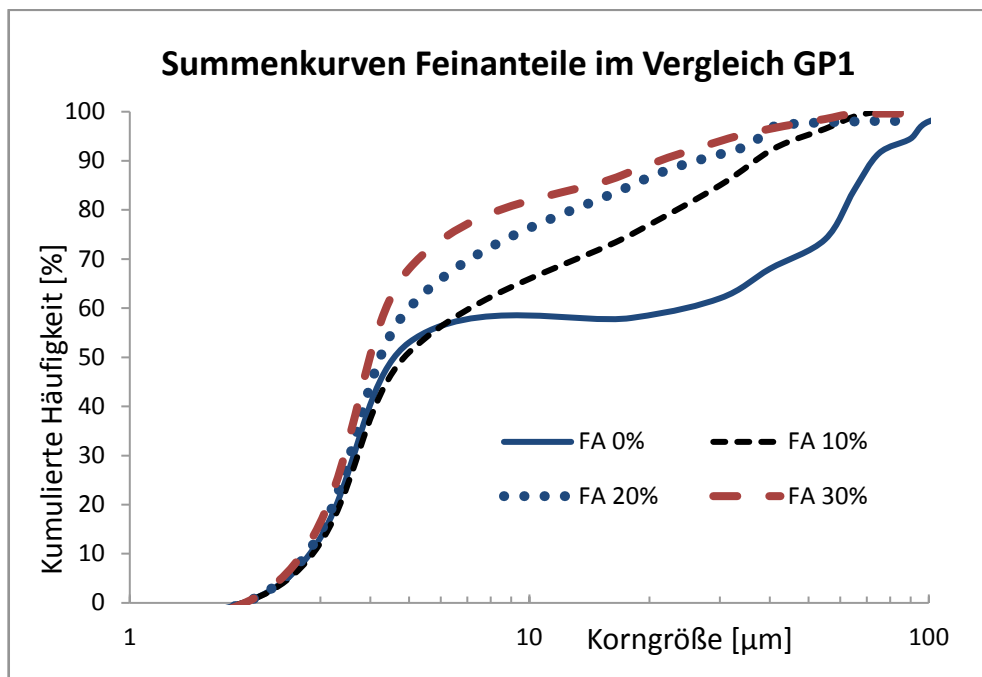


Bild 4.3: Korngrößenverteilung GP1 mit FA 0 -30 %

Bei GP2 in Bild 4.4 (Ausgangssiebung < 149 µm) ohne und mit Feinanteilen 10 bis 40 % fällt auf, dass die Ausgangskurve schon von Beginn an im Bereich größerer Korngrößen verläuft, was auf die breitere Gesamtverteilung aufgrund der höheren Ausgangssiebung zurückzuführen ist. Die Kurven der Mischungen mit Feinanteilen verlaufen bis ca. 6 µm Korngröße nahezu identisch, woraufhin dann eine Verschiebung entsprechend ihrer Mischungsverhältnisse erfolgt. Die Kurve für den Feinanteil 20 % weist ab einer Korngröße von ca. 20 µm leichte Abweichungen auf, während die Verläufe für die Mischungen mit 30 % und 40 % Feinanteil deckungsgleich sind. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass eine Erhöhung des Feinanteils über 30 % keine wesentlichen Änderungen im Kurvenverlauf hervorruft.

GP1a und GP4 weisen ebenso eine Ausgangssiebung von $< 149 \mu\text{m}$ auf. Die Kurvenverläufe der Korngrößenverteilungen entsprechen im Wesentlichen denen von GP2, weswegen hier nicht näher darauf eingegangen werden soll.

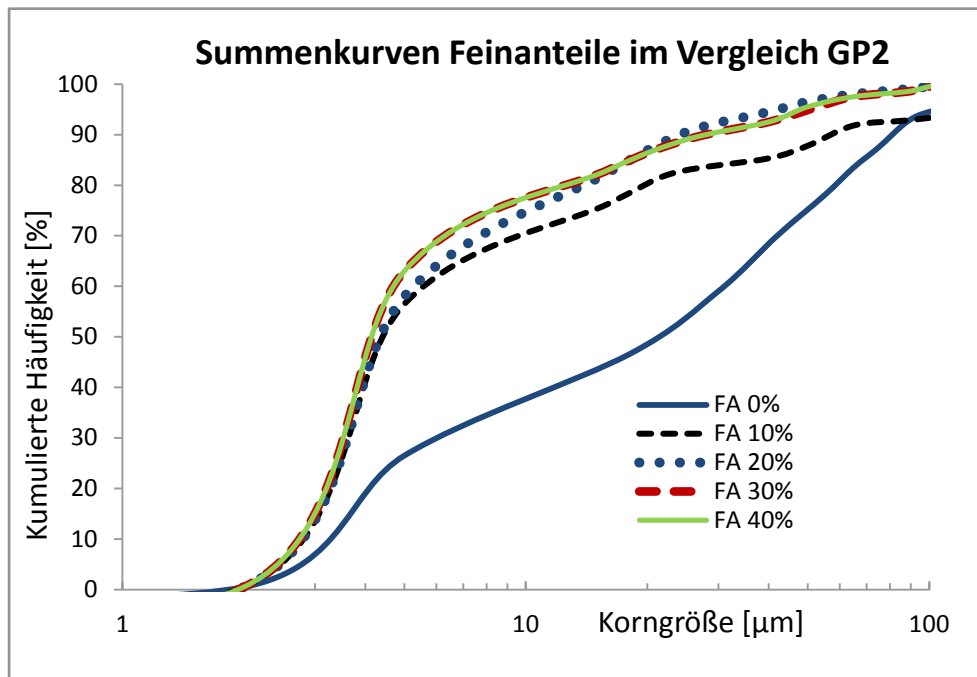


Bild 4.4: Korngrößenverteilung GP2 mit FA 0 -40 %

Die breiteste Gesamtverteilung hat GP3 (s. Bild 4.5) aufgrund seiner Ausgangssiebung von $< 165 \mu\text{m}$; die Verschiebung der 20 % - Feinanteil - Kurve ist ebenfalls wieder gut zu sehen.

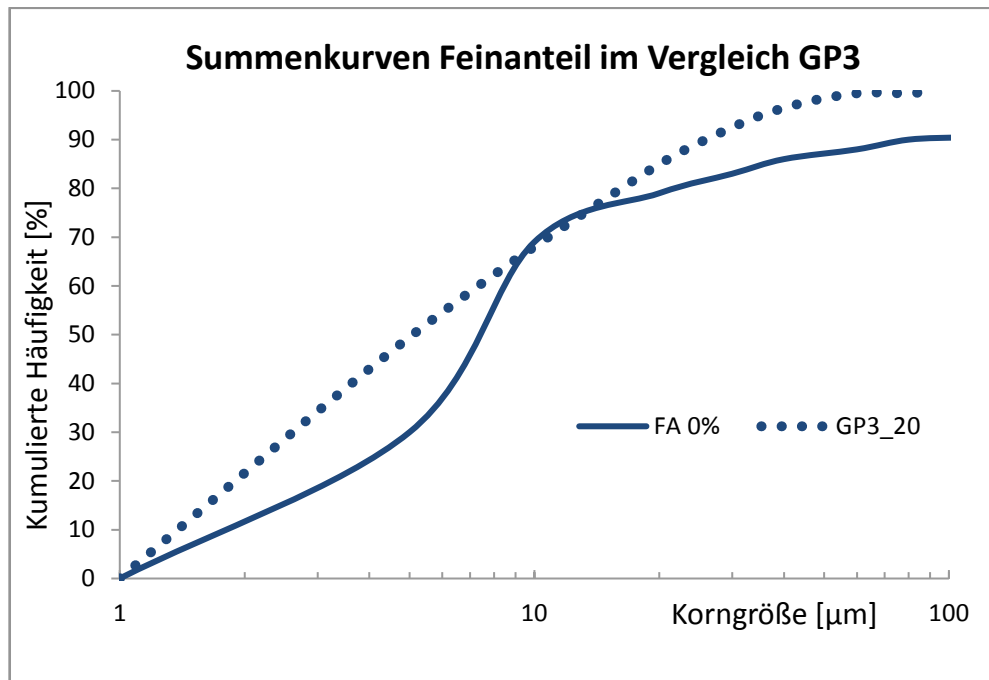


Bild 4.5: Korngrößenverteilung GP3 mit FA 0 -20 %

Tabelle 4.2 gibt genauere Auskunft über die Abstufungen in den Korngrößenverteilungen und zeigt deutlich die abnehmenden Werte der Spannweiten S der Glaspulver im Verhältnis zu den Feinanteilen, welche nach folgender Formel berechnet wurden [43]:

$$S = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

(Gl. 4.1)

D_{10} , D_{50} und D_{90} stehen für den kleinsten, den mittleren und den größten Korndurchmesser der Pulvermischungen. Die Indizes geben Auskunft über den prozentualen Anteil, welcher kleiner als der angegebene Korndurchmesser ist. Aufgrund der theoretischen Betrachtungen zu Kugelmodellen und zur bimodalen Korngrößenverteilung in Kapitel 3.2.2. ist die ideale Kombination von Pulvermischungen bei einem Durchmesser Verhältnis von $R = 7$ gegeben. Zur Überprüfung wurden die Werte der Quotienten von D_{90} und D_{50} herangezogen.

gen, wobei drei Pulvermischungen dem idealen Wert von $R = 7$ nahe kommen. GP1_20 weist ein Durchmesser Verhältnis von $R = 6,07$ auf, GP2_30 und GP2_40 liegen bei $R = 6,63$. Zur Ermittlung des Einflusses des Volumenanteils wurden die Werte von D_{30} betrachtet. Für ein bimodal verteiltes Pulver ergibt sich ein optimaler Volumenanteil der größeren Fraktion von $\vartheta_{opt} = 0,73$ (s. Abschnitt 3.2.2.). Die D_{30} - Werte aller Pulvermischungen mit Feinanteilen liegen zwischen $2,65 \mu\text{m}$ (GP3_20) und $3,7 \mu\text{m}$ (GP1_10), was bedeutet, dass 70 % aller Korndurchmesser größer als diese Werte sind, also der Volumenanteil der größeren Fraktionen bei 0,7 liegt. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der auf dem Kugelmodell basierende theoretische ideale Feinanteil 14 % beträgt. Die realen Glaspulverpartikel zeigen aufgrund ihrer unregelmäßigen, gebrochenen Form ideale Werte bei 20 und 30 % Feinanteil. Dieser ist notwendig, um die strukturell bedingten zusätzlichen Zwischenräume zu füllen.

Tabelle 4.2: Analyse der Korngrößenverteilungen der Glaspulver (GP) mit Feinanteilen (FA)

Glaspulver_ FA [%]	D₁₀ [μm]	D₅₀ [μm]	D₉₀ [μm]	Spannweite S	D₃₀ [μm]
GP1_0	3,1	4,5	70	14,87	3,6
GP1_10	2,9	4,7	37	7,26	3,7
GP1_20	2,8	4,2	25,5	5,4	3,5
GP1_30	2,65	3,9	20	4,45	3,4
GP2_0	3,3	21,5	78	3,47	5,95
GP2_10	2,8	4,4	55	11,86	3,5
GP2_20	2,75	4,4	21	4,15	3,5
GP2_30	2,7	4	26,5	5,95	3,45
GP2_40	2,65	4	26,5	5,96	3,45
GP3_0	1,85	7,2	79	10,72	4,95
GP3_20	1,45	5	25	4,71	2,65

4.1.2.3 Spezifische Oberfläche

Die Bedeutung der nach BET bestimmten (Firma Oerlikon Barchfeld) spezifischen Oberfläche in Zusammenhang mit der Korngröße wird in Tabelle 4.3 verdeutlicht. Aus 3D -gedruckten Rohlingen wurden Sinterglaskörper mit gleicher Dichte gesintert. Das Glaspulver GP1 mit der geringsten Korngröße und der größten spezifischen Oberfläche konnte bereits 100 K niedriger gesintert werden als GP3, weist allerdings auch die höchste Schwindung auf. Durch den Einsatz von größeren Körnern, also der Beeinflussung der Korngröße, besteht die Möglichkeit, Schwindung und Porosität einzustellen.

Tabelle 4.3: Spezifische Oberfläche in Zusammenhang mit der Korngröße von GP1 und GP3

	GP1	GP3
Spezifische Oberfläche (BET) [m ² /g]	0,62	0,47
Korngröße D ₅₀ [μm]	4,5	7,2
Korngröße D ₉₀ [μm]	70	79
Schüttdichte GP [g/cm ³]	1,1	1,04
Dichte nach Sintern [g/cm ³]	1,7	1,7
Sintertemperatur [°C]	610	710
Schwindung [%]	22	20

4.1.2.4 Untersuchungen der Packungsdichte

Die Eignung eines Pulvers für den 3D - Druck hängt von einem funktionierenden Verfestigungsmechanismus zwischen Pulver und Bindersystem sowie einer ausreichenden Fließfähigkeit des Pulvers zur Erzeugung homogener Schichten ab [43]. Der Verfestigungsmechanismus zwischen Pulver und Bindersystem wird durch die Modifizierung der Korngrößenverteilungen nicht verändert. Die Frage, in-

wieweit eine Anpassung der Menge des Binderbestandteils Druckflüssigkeit infolge des unterschiedlichen Hohlraumanteils im Pulver notwendig ist, muss ebenso beantwortet werden wie die Frage nach veränderten Fließfähigkeiten und Porositäten. In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargelegt.

4.1.2.5 *Fließfähigkeitscharakterisierung durch Ermittlung von Schütt- und Stampfdichte*

In Tabelle 4.4 sind die Werte von Schütt- und Stampfdichten der Glaspulver (GP) mit Feinanteilen (FA) zusammengefasst, welche nach den in Abschnitt 3.2.3. beschriebenen Methoden ermittelt wurden. Die Werte der Glaspulver ohne Feinanteil dienen Vergleichszwecken. Trotz der z.B. hohen Werte von Schütt- und Stampfdichte von GP1_0 ist dieses nicht weiter verwendbar, weil es zu hohe Porositäten im Pulverbett aufweist.

Tabelle 4.4: Schütt- und Stampfdichten

Korngröße [μm]	GP_FA	Schüttdichte [g/cm^3]	Stampfdichte [g/cm^3]
< 88 μm	GP1_0	1,1	1,45
	GP1_10	0,98	1,34
	GP1_20	0,99	1,35
	GP1_25	1	1,42
	GP1_30	1,1	1,42
< 149 μm	GP1a_0	1,02	1,2
	GP1a_20	0,92	1,31
	GP1a_30	0,94	1,3
< 149 μm	GP2_0	0,92	1,17
	GP2_10	0,97	1,25
	GP2_20	1,01	1,35
	GP2_30	1	1,24

Korngröße [μm]	GP_FA	Schüttdichte [g/cm^3]	Stampfdichte [g/cm^3]
	GP2_40	0,87	1,2
< 165 μm	GP3_0	1,04	1,35
	GP3_20	1,15	1,37
< 149 μm	GP4_0	0,91	1,31
	GP4_20	0,87	1,26
	GP4_30	0,82	1,25

Bei der graphischen Auswertung der Schüttdichten hinsichtlich der Feinanteile der Glaspulver (GP) in Bild 4.6 ist zu erkennen, dass die Schüttdichte mit steigendem Feinanteil (FA), also mit sinkendem mittleren Korndurchmesser, keinem deutlichen Trend folgt. Die Datenbeschriftungen enthalten die Werte für die Ausgangssiebungen der Korngrößenverteilungen und die Fehlerindikatoren stehen in allen Diagrammen diese Kapitels für den Standardfehler bei der Mittelwertmittlung. Die höchste Schüttdichte wird von GP3_20 mit $1,15 \text{ g}/\text{cm}^3$ erreicht, was auf die breite Korngrößenverteilung und die gute Fließfähigkeit (s. Abschnitt 4.1.2.6.) zurückzuführen ist, welche den Pulverpartikeln eine optimale Anordnung ermöglicht. Der niedrigste Wert von $0,82 \text{ g}/\text{cm}^3$ tritt bei GP4_30 auf, was mit einer weiter unten behandelten schlechten Fließfähigkeit einhergeht, die zu Brückenbildungen und Hohlräumen führt. Der Werteverlauf der Schüttdichten scheint im Resultat eine Kombination aus der Funktion der Korngrößenverteilung (Ausgangssiebung) und des Feinanteils der Glaspulver zu sein. Deswegen ist es sinnvoll, die Werte innerhalb der einzelnen Glaspulver (GP) (Bild 4.7) zu betrachten. Hier ist festzustellen, dass sich die Werte der Schüttdichten von Glaspulver 1 (GP1) mit der feinsten Ausgangssiebung von $< 88 \mu\text{m}$ proportional zum Anstieg der Feinanteile verhalten und zwischen $0,98$ und $1,1 \text{ g}/\text{cm}^3$ liegen. Ausnahme bildet GP1 ohne Feinanteil, hier ist die Schüttdich-

te amhöchsten und beträgt $1,1 \text{ g/cm}^3$. Ein ähnliches Verhalten kann bei Glaspulver 1a (GP1a, Ausgangssiebung $< 149 \mu\text{m}$) beobachtet werden.

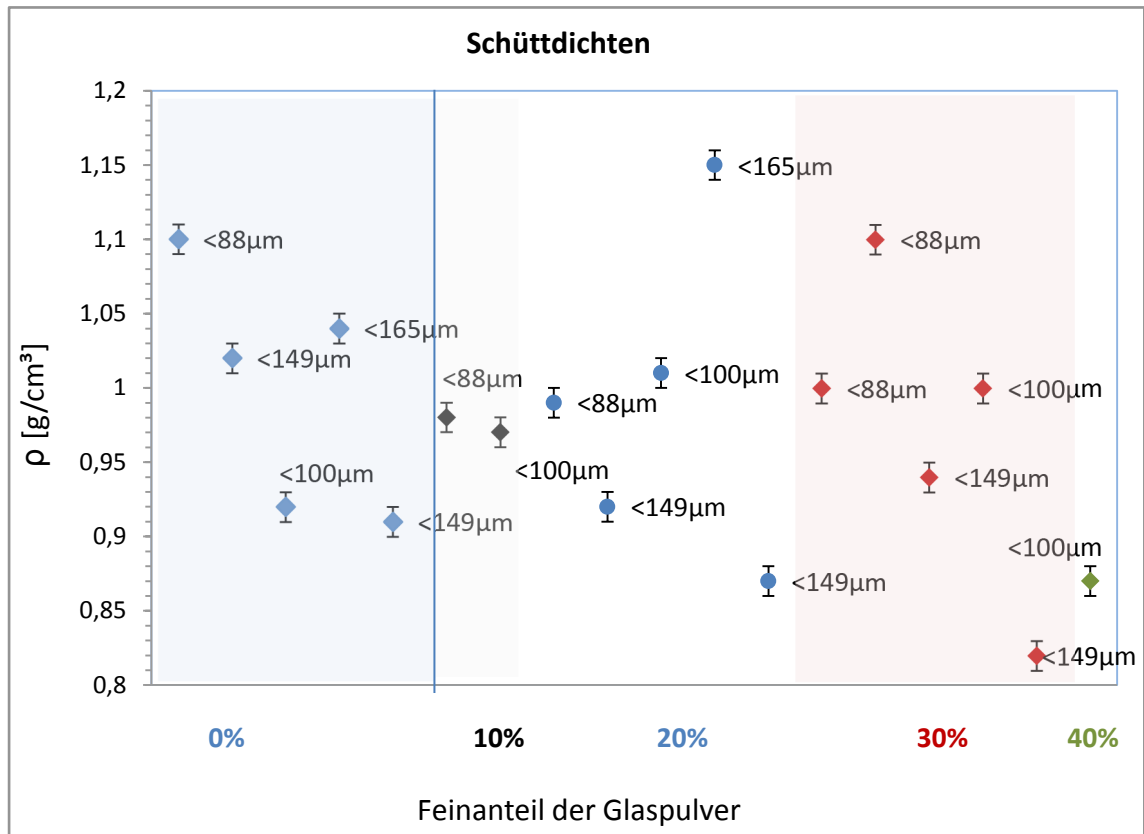


Bild 4.6: Schüttdichten und Feinanteile

Die Werte der Schüttdichten von Glaspulver 2 (GP2) mit der Ausgangssiebung von $< 149 \mu\text{m}$ zeigen einen Anstieg der Schüttdichten bis zu einem Feinanteil von 20 % und liegen zwischen $0,92$ und $1,01 \text{ g/cm}^3$. Bei 40 % Feinanteil sinkt die Schüttdichte wieder auf $0,87 \text{ g/ml}$, was darauf hindeutet, dass das Optimum der Raumausnutzung überschritten sein könnte. Bei Glaspulver 4 (GP4, Ausgangssiebung $< 149 \mu\text{m}$) ist ein Abfall der Werte von $0,91$ bis auf $0,82 \text{ g/cm}^3$ zu verzeichnen. Dieses Verhalten sollte in Zusammenhang mit der weiteren Charakterisierung der Fließfähigkeit (s. 4.1.2.6.) gesehen

werden. Glaspulver 3 (GP3) mit der höchsten Ausgangssiebung von $< 165 \mu\text{m}$ weist wieder Proportionalität von Schüttdichten und Feinanteil auf. Die Werte liegen zwischen 1,04 g/ml bei GP3 ohne Feinanteil und 1,15 g/ml bei GP3 mit 20 % Feinanteil. Das hohe Niveau dieser Werte ist auf die breiteste Korngrößenverteilung des Glaspulvers zurückzuführen.

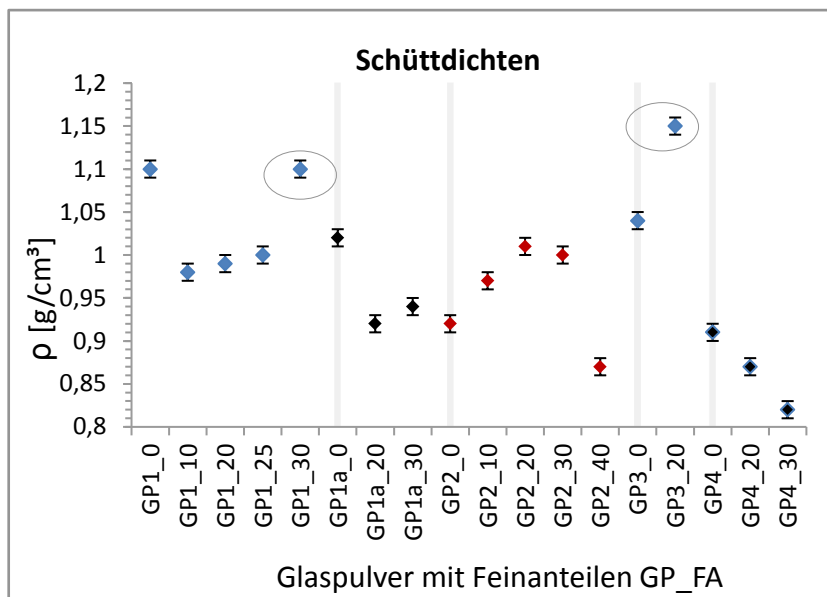


Bild 4.7: Schüttdichten und Glaspulver mit Kennzeichnung der Bestwerte

Der Werteverlauf der Stampfdichten (s. Bild 4.8) zeigt, dass sich alle Glaspulver (GP) bis 20 % Feinanteil entsprechend ihrer Schüttdichten ansteigend weiter verdichten lassen (1,17 bis 1,42 g/cm³). Ab 25 % Feinanteil ist jedoch zu beobachten, dass die Fähigkeit zur weiteren Verdichtung stagniert bzw. wieder abnimmt, wie die Werte für GP1_30 und GP2_30/40 verdeutlichen (1,42 bis 1,2 g/cm³).

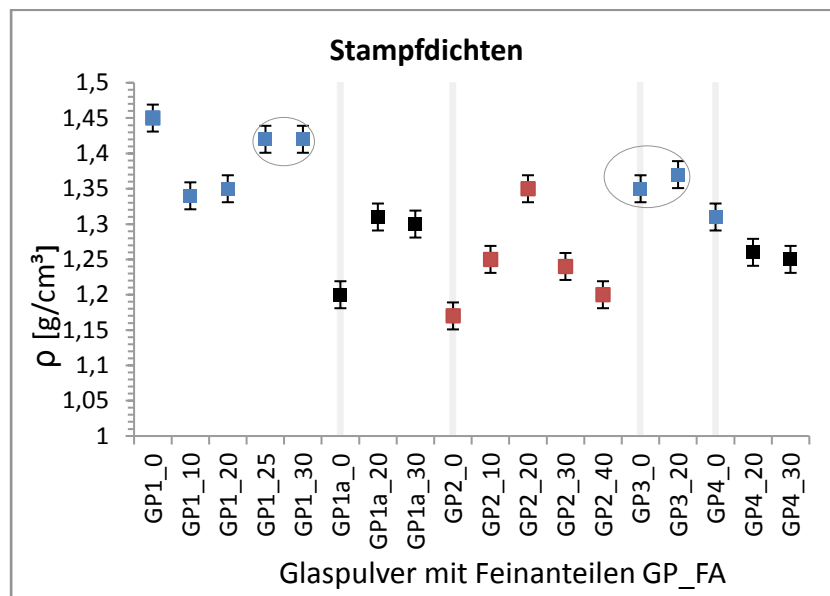


Bild 4.8: Stampfdichten und Glaspulver mit Kennzeichnung der Bestwerte

Wie schon bei der Schüttdichte beobachtet, bildet GP4 eine Ausnahme. Hinsichtlich der Schüttdichten kann vermutet werden, dass die Werte von GP1_25/30, GP2_20/30 und GP3_20 im Bereich von 1 bis 1,15 g/cm³ aufgrund der besseren Anordnungsmöglichkeit der Pulverbestandteile dichtere Packungen erwarten lassen. Die insgesamt geringste Schüttdichte von GP4_30 von 0,82 g/cm³ würde höhere Porositäten bedingen.

4.1.2.6 Hausner Ratio und Carr's Index

In Tabelle 4.5 sind die Werte des Hausner Ratio (HR) und Carr's Index aufgeführt, welche nach den in Abschnitt 3.2.3.1. beschriebenen Formeln berechnet wurden, um die Fließfähigkeit genauer kennzeichnen zu können. Bei der Bewertung der Fließfähigkeit gilt die Einteilung 1 = gut; 2 = mittel und 3 = schlecht, welche nach den theoretischen Ausführungen in o.g. Abschnitt gestaltet wurde.

Tabelle 4.5: Hausner Ratio und Carr's Index und jeweils resultierende Fließfähigkeit

Korngröße [µm]	GP_FA	HR	CI [%]	Resultierende Fließfähigkeit
< 88 µm	GP1_0	1,32	24,1	2 / 2
	GP1_10	1,37	26,9	2 / 2
	GP1_20	1,36	26,7	2 / 2
	GP1_25	1,42	29,6	2 / 2
	GP1_30	1,29	22,5	2 / 2
< 149 µm	GP1a_0	1,18	15,0	1 / 1
	GP1a_20	1,42	29,8	2 / 2
	GP1a_30	1,38	27,7	2 / 2
< 149 µm	GP2_0	1,27	21,4	2 / 2
	GP2_10	1,29	22,4	2 / 2
	GP2_20	1,34	25,2	2 / 2
	GP2_30	1,24	19,3	1 / 2
	GP2_40	1,38	27,5	2 / 2
< 165 µm	GP3_0	1,30	23,0	2 / 3
	GP3_20	1,19	16,1	1
< 149 µm	GP4_0	1,44	30,5	2 / 2
	GP4_20	1,45	30,9	2 / 2
	GP4_30	1,52	34,4	3 / 2

Die Werte des Hausner Ratio (HR) sind in Bild 4.9 dargestellt. Die Ergebnisse sind in Zusammenhang mit der Ausgangssiebung der verschiedenen Glaspulver (GP) zu interpretieren. GP 1 mit < 88 µm zeigt einen Anstieg des HR mit steigendem Feinanteil bis 20 % und einen starken Abfall bei 30 % Feinanteil, ohne jedoch in den Bereich der theoretisch guten Fließfähigkeit (s. 3.2.3.1: < 1,25) zu gelangen. GP1a (< 149 µm) zeigt einen ähnlichen Verlauf, wobei der Wert für

GP1a_0 mit 1,18 eindeutig eine gute Fließfähigkeit anzeigt, welche sich jedoch nicht in der Weiterverarbeitung niederschlägt. GP 2 mit $< 149 \mu\text{m}$ zeigt ebenfalls einen Anstieg der Werte mit den Feinanteilen. Ausnahme bildet hier der HR - Wert für den Feinanteil 30 %, welcher mit 1,24 eine gute Fließfähigkeit wiedergibt. Bei GP 3 mit $< 165 \mu\text{m}$ nimmt der HR beim Feinanteil 20 % stark ab und kann mit 1,19 deutlich einer guten Fließfähigkeit zugeordnet werden. Bei GP4 ($< 149 \mu\text{m}$) ist nur eine Zunahme der HR - Werte zu verzeichnen. Zusammen mit den subjektiven Erfahrungen bei der Verarbeitung der Glaspulver (GP) kann festgestellt werden, dass die niedrigen Werte des Hausner Ratio (HR) bei allen GP1 - 3 ohne Feinanteile nicht eine bessere Fließfähigkeit gegenüber den GP mit Feinanteilen widerspiegeln. Vielmehr decken sich diese Erfahrungswerte mit den beschriebenen Minima bei GP1_30, GP2_30 und GP3_20, welche besonders gut verarbeitbar waren. Hier scheint sich ein Optimum der Raumausnutzung eingestellt zu haben, welches, wie bereits bei der Schüttdichte beobachtet, mit weiterer Steigerung des Feinanteils durch Hygroskopie und Brückenbildung überschritten wird. Des Weiteren ist zu bemerken, dass ein Glaspulver (GP) wie GP 3 mit der Ausgangssiebung $< 165 \mu\text{m}$ aufgrund der breiteren Korngrößenverteilung schon eine effektive Anordnung der Pulverpartikel ermöglicht. Berücksichtigt werden sollte weiterhin, dass eine Erhöhung der Schütt- und Stampfdichte durch Feinanteile, welche die Hohlräume im Pulverbett ausfüllen, ebenso zu einer Erhöhung der Werte des Hausner Ratio und Carr's Index führt, ohne jedoch die Fließfähigkeit zu beeinträchtigen [43].

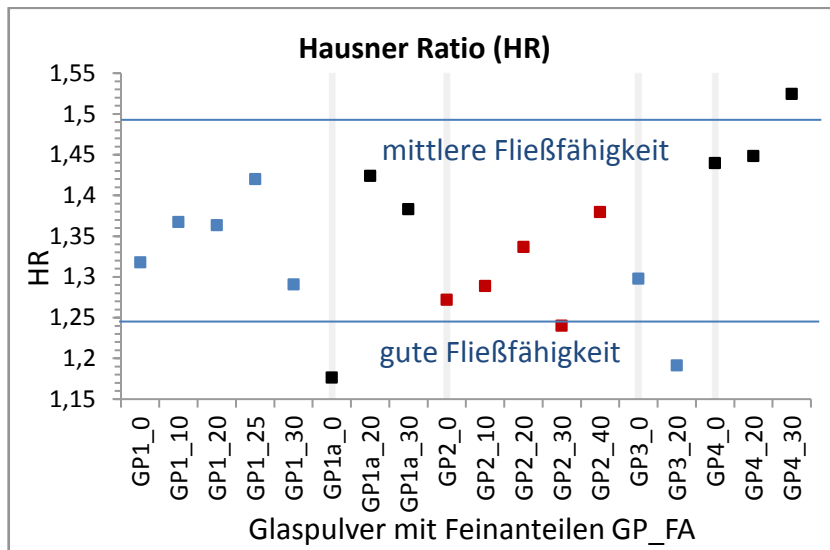


Bild 4.9: Hausner Ratio der Glaspulver

Die Werte von Carr's Index (s. Bild 4.10) entsprechen den ermittelten Bewertungen der Fließfähigkeit nach Hausner und deren Interpretation. Allen untersuchten Glaspulvern kann, bis auf die beschriebenen Minima, eine gute ($< 16\%$) bis mittlere ($< 35\%$) Fließfähigkeit zugeordnet werden (s. 3.2.3.1.) Ausnahme bildet hier GP4_30 mit einer nahezu schlechten Fließfähigkeit.

Unter kritischer Berücksichtigung des Einflusses der Feinanteile und der Breite der Korngrößenverteilungen sollten Hausner Ratio und Carr's Index durchaus für die Bewertung bzw. Abschätzung der Fließfähigkeit von Glaspulvermischungen herangezogen werden. Die Werte ordnen sich in Literaturangaben zu Keramikpulvermischungen ein [43].

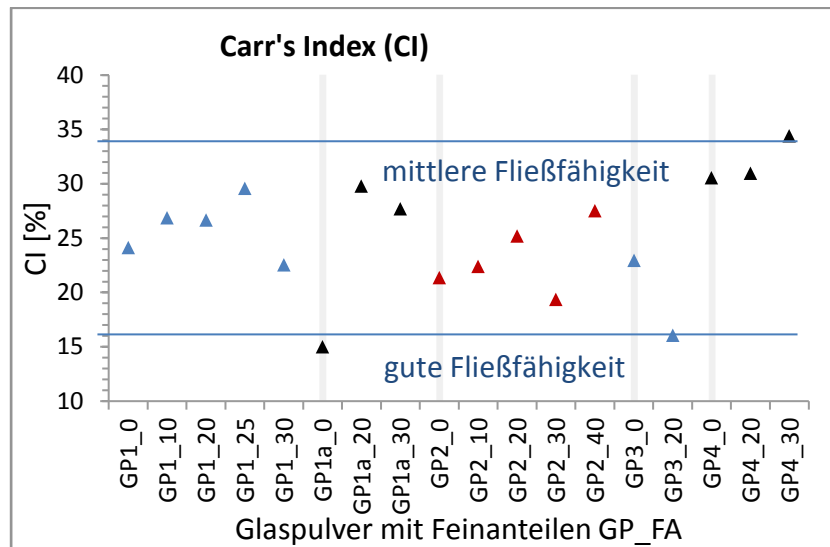


Bild 4.10: Carr's Index der Glaspulver

Die Vermutung, welche hinsichtlich der Schüttdichten und der zu erwartenden dichteren Packungen bei GP1_25/30, GP2_20/30 und GP3_20 aufgrund der besseren Anordnungsmöglichkeit der Pulverbestandteile angestellt wurde, kann nach der Interpretation der Werte des Hausner Ratio und Carr's Index fortgeführt werden. Diese Werte benennen eine gute bis mittlere Fließfähigkeit. Die geringste Schüttdichte von GP4_30 geht mit einer geringeren Fließfähigkeit einher und würde höhere Porositäten bedingen.

4.1.2.7 Porositätsuntersuchungen

Die Packungsdichten φ und Porositäten ε der Glaspulver in Tabelle 4.6 und Bild 4.11 wurden nach den in Abschnitt 3.2.1. (Gl. 3.4 und 3.7) beschriebenen Methoden aus den experimentell bestimmten Schüttdichten und den gegebenen Feststoffdichten (s. Tabelle 3.1) der Glaspulver berechnet. Die Fehlerindikatoren stehen für den Standardfehler bei der Mittelwertermittlung. Erwartungsgemäß verdeutlichen die Werte, dass eine hohe Schüttdichte eine hohe Packungsdichte und dementsprechend eine geringe Porosität im Pulverbett bedingt.

Insgesamt konnten Packungsdichten von 0,36 bis 0,5 erreicht werden. Im Hinblick auf das Verhalten der Glaspulver beim 3D - Druckvorgang kann eine Packungsdichte von $\geq 0,4$ bei Glaspulvern mit Feinanteil als empfehlenswert eingestuft werden.

Insbesondere der Wert von 0,5 bei GP3_20 stellt im Vergleich zur Packungsdichte der „dichtesten Zufallspackung“ von 0,64 (s. 3.2.2.) eine gute Annäherung dar.

Tabelle 4.6: Packungsdichten und Porositäten der Glaspulver

GP_FA	Schüttdichte [g/cm ³]	Porosität ϵ	Packungsdichte Φ
GP1_0	1,1	0,57	0,43
GP1_10	0,98	0,61	0,39
GP1_20	0,99	0,61	0,39
GP1_25	1	0,60	0,40
GP1_30	1,1	0,57	0,43
GP1a_0	1,02	0,60	0,40
GP1a_20	0,92	0,64	0,36
GP1a_30	0,94	0,63	0,37
GP2_0	0,92	0,59	0,41
GP2_10	0,97	0,57	0,43
GP2_20	1,01	0,56	0,44
GP2_30	1	0,56	0,44
GP2_40	0,87	0,62	0,38
GP3_0	1,04	0,55	0,45
GP3_20	1,15	0,50	0,50
GP4_0	0,91	0,60	0,40
GP4_20	0,87	0,62	0,38
GP4_30	0,82	0,64	0,36

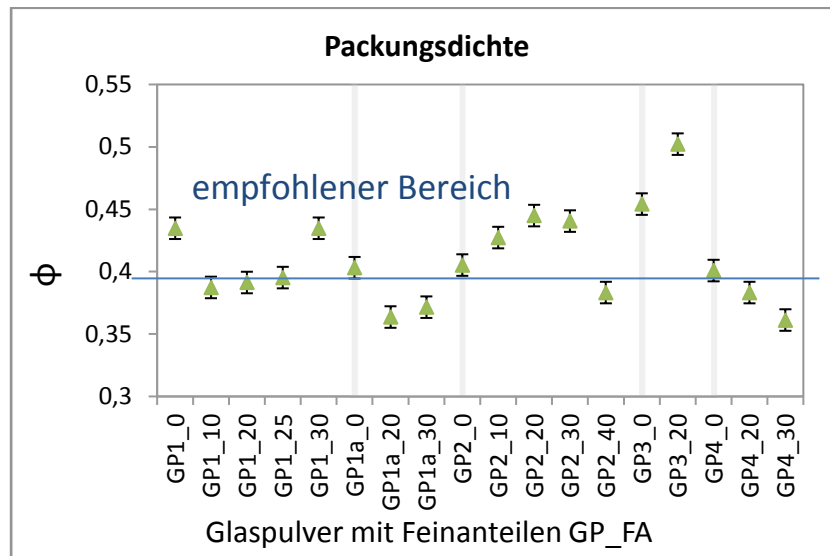


Bild 4.11: Packungsdichten der Glaspulver

4.1.2.8 Benetzungseigenschaften

Das Benetzungsverhalten der Druckflüssigkeit (Flüssigkomponente des Bindersystems) im Pulverbett mit der Festkomponente Dextrin kann als optimal bezeichnet werden. Der in Abschnitt 3.2. beschriebene Kontaktwinkel (s. Bild 3.8) zwischen dem Tropfen und der Oberfläche beträgt 0° , d.h. die Benetzung bei allen verwendeten Glaspulvern ist vollständig, wie in Bild 4.12 verhältnismäßig dargestellt. Die Flüssigkeit wird nach dem Auftropfen sofort vom Pulverbett aufgesogen, so dass sich bei Vereinigung von Flüssig- und Festkomponente des Bindersystems (s. Abschnitt 3.3.) eine hochviskose Zwischenphase für die Partikelumlagerung bilden kann.

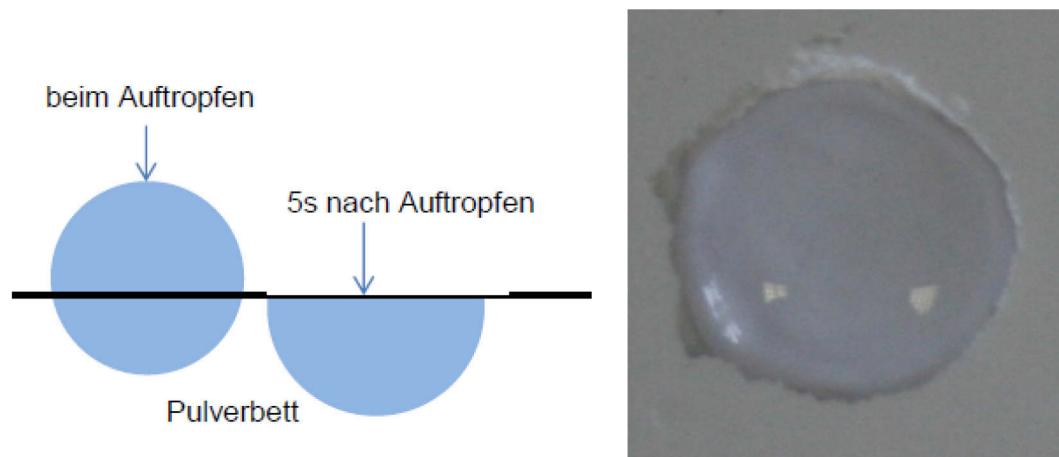


Bild 4.12: Benetzung durch einen Bindertropfen ($d = 5\text{mm}$) im Pulverbett, 5 s nach dem Auftropfen

4.1.3 Schlussfolgerungen aus KGV - und Packungsdichteuntersuchungen

Die Auswertung der Korngrößenverteilungen sagt aus, dass die höchsten Packungsdichten bei den Glaspulvermischungen GP2_30/40 und GP3_20 zu erwarten sind (Durchmesser Verhältnis $R = 6,63$ und Anteil größerer Fraktionen $\vartheta_{opt} = 0,73$), wie in Abschnitt 4.1.1. beschrieben, also bei Pulvermischungen mit höheren Ausgangsiebungen ($< 149\text{ }\mu\text{m}$ und $< 165\text{ }\mu\text{m}$) und Feinanteilen von 20 % - 40 %.

Die Werte der Schüttdichten von GP1_25/30, GP2_20/30 und GP3_20 lassen aufgrund der besseren Anordnungsmöglichkeit der Pulverbestandteile dichtere Packungen und die insgesamt geringste Schüttdichte von GP2_40 höhere Porositäten erwarten, wie in Abschnitt 4.1.2. dargelegt. Das Absinken der Schüttdichte bei einem Feinanteil von 40 % deutet auf das Überschreiten eines Optimums der Raumausnutzung hin, ebenso das Abnehmen der Fähigkeit zur weiteren Verdichtung bei Feinanteilen $> 25\text{ }\%$.

Eine breite Korngrößenverteilung bedingt ein höheres Niveau der Schütt- und Stampfdichten (s. Bild 4.7 und 4.8). Unter Berücksichtigung des Einflusses der Feinanteile und der Breite der Korngrößenverteilungen kann festgestellt werden, dass Werte $< 1,5$ für Hausner Ratio und $< 35\%$ für Carr's Index für eine gute bis mittlere Fließfähigkeit von Glaspulvermischungen stehen, was durch praktische Erfahrungen bei der Verarbeitung bestätigt werden kann. Hier empfehlen sich besonders GP1_30, GP2_30 und GP3_20 ($HR < 1,25$; $CI < 16\%$). Eine gute Fließfähigkeit ermöglicht eine effektive Anordnung der Pulverpartikel im Pulverbett.

Bei den Packungsdichten (s. Bild 4.11) können Werte von $\geq 0,4$ bei Glaspulvern mit Feinanteil als empfehlenswert eingestuft werden und stellen im Vergleich zur Packungsdichte der dichtesten Zufallspackung von 0,64 (s. 3.2.2.) gute Annäherungen dar (GP1_30, GP2_20/30 und GP3_0/20).

Die Benetzung aller Glaspulvermischungen ist als optimal einzustufen (s. 4.1.2.3.), eine wichtige Voraussetzung für den 3D - Druckvorgang.

Während der in diesem Kapitel beschriebenen Packungsdichteuntersuchungen konnten nach jedem Schritt Aussagen zur Favorisierung getroffen werden, d.h. die Benennung der Glaspulver, bei welchen mit einer hohen Packungsdichte zu rechnen ist. In Tabelle 4.7 sind die jeweiligen Ergebnisse zusammengefasst. „Fettgedruckt“ gekennzeichnet sind die Glaspulver, welche bei mindestens 3 von 4 Untersuchungsmethoden favorisiert wurden. Wie zu sehen ist, reicht ein Schritt nicht aus, um eine Aussage zu treffen. Es empfiehlt sich, möglichst alle Untersuchungen durchzuführen, um z.B. Aussagen aus der Schüttdichteermittlung mit Hilfe der Ergebnisse der Fließfähigkeit zu präzisieren und durch die Berechnung von Porosität und Packungsdichte zu bestätigen. Letztendlich entscheidet die Qualität der hergestellten Sinterglaskörper. Diese zeigt, dass für jedes Glaspulver funk-

tionierende Mischungsverhältnisse gefunden werden konnten und Feinanteile von 20 bis 30 % ein komfortables Prozessfenster darstellen.

Tabelle 4.7: Ergebnisse und Favorisierungen der Glaspulveruntersuchungen

Methode	Korngrößenverteilungen (KGV)	Schütt- und Stampf - (Rüttel-) Dichte	Fließfähigkeit	Errechnete Packungsdichte und Porosität
Favorisierte Glaspulver (GP)	GP2_30/40, GP3_20	GP1_0/25/30, GP2_20/30, GP3_0/20	GP1_30, GP2_30, GP3_20	GP1_30, GP2_20/30, GP3_0/20

4.1.4 Optimierung der Packungsdichten nach der Methode von Dinger und Funk

Ausgehend von der in Abschnitt 3.2. beschriebenen Bedeutung der Packungsdichte der Glaspulver auf der Bauplattform des 3D - Druckers wurde nach Möglichkeiten gesucht, diese weiter zu verbessern, ohne die Fließfähigkeit herabzusetzen. Die in Abschnitt 3.2.1. erläuterte Methode von Dinger und Funk [71] [75] [74] sowie das Softwaretool „DRD Add - In Functions“ von Dinger Ceramic Consulting Services wurden verwendet, um Aussagen über die weitere Optimierbarkeit der verwendeten Glaspulver treffen zu können. Ähnliche Ansätze finden sich in der Literatur für Keramikpulver und Hochleistungsbetone [42] [64] [73] [154]. Wie in 3.2.1. beschrieben, wurde der Verteilungsexponent q dem unregelmäßig brechenden Glaspulver angepasst. Ein Wert von $q = 0,1$ ergab die besten Annäherungen.

Die Bilder 4.13 bis 4.16 zeigen die Gegenüberstellung der Summenkurven der Glaspulver GP 1 bis 3 mit Feinanteilen und der Summenkurven anhand der Dinger – Funk – Berechnung, GP4 ent-

spricht den Verläufen von GP2. Die berechnete Optimierung von GP1 (Bild 4.13) ist ab der Korngröße von 10 μm identisch mit den realen Summenkurven von 20 % und 30 % Feinanteil (FA). Die berechnete Kurve der Optimierung von GP2 (Bild 4.14) verläuft deutlich im groberen Korngrößenbereich. Da sich in den oben beschriebenen Pulveruntersuchungen herauskristallisiert hat, dass sich eine breite Korngrößenverteilung günstig auf die Packungsdichte auswirkt, wurde auf die reale Optimierung von GP1 (Alkalisilicatglas, Ausgangssiebung < 88 μm) und GP2 (Borosilicatglas, < 149 μm) verzichtet, da für beide Glasarten (s. Tabelle 3.8) breitere Korngrößenverteilungen in GP1a (< 149 μm) und GP3 (< 165 μm) vorliegen.

Die aussichtsreicheren realen Optimierungen von GP1a und GP3 sind in Bild 4.15 und 4.16 dargestellt (GP1a_30_O und GP3_20_O). Erreicht wurden diese durch Siebtrennung (s. Kapitel 3.4.1.) und mengenmäßige Gestaltung der Korngrößenfraktionen, bei welcher es sich im Wesentlichen um Zugabe der berechneten Grobanteile handelte [155].

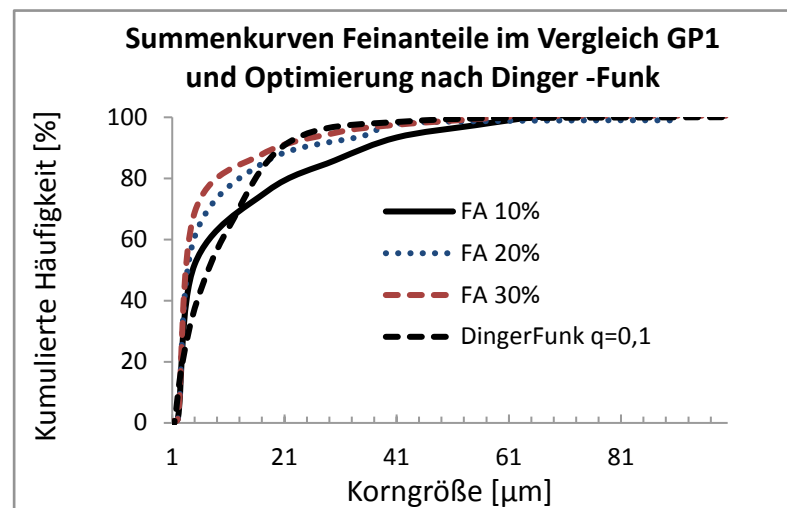


Bild 4.13: Summenkurven GP1 mit berechneter Dinger -Funk - Optimierung

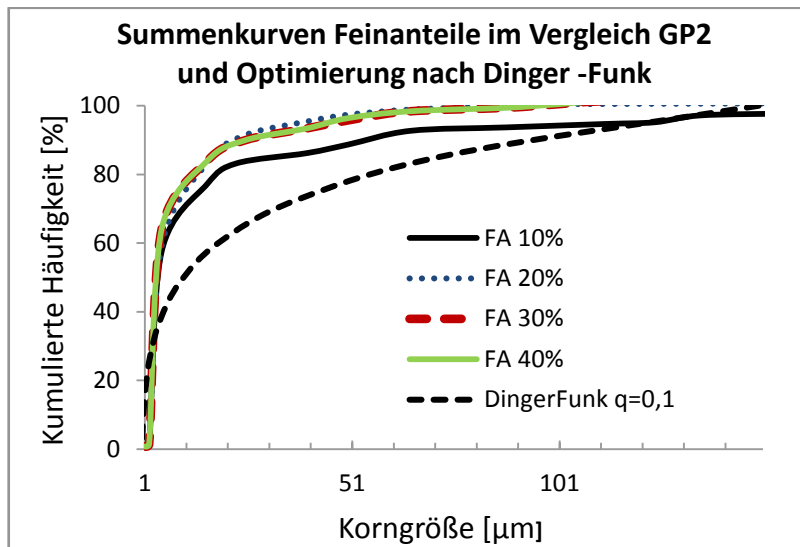


Bild 4.14: Summenkurven GP2 mit berechneter Dinger -Funk – Optimierung

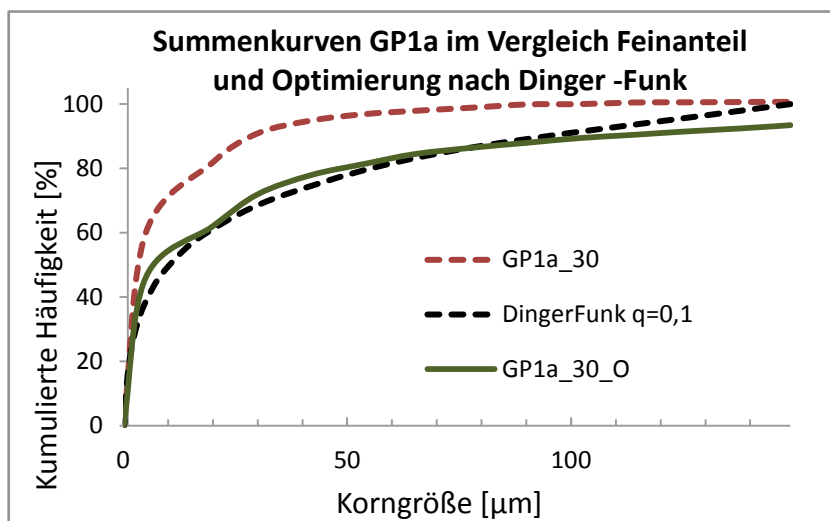


Bild 4.15: Summenkurven GP1a mit Dinger -Funk - Optimierung

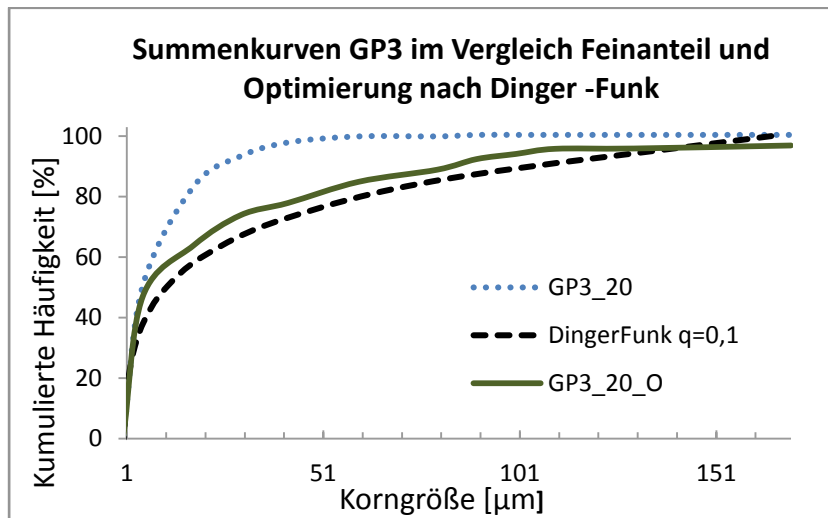


Bild 4.16: Summenkurven GP3 mit Dinger -Funk - Optimierung

Die Ergebnisse der Pulveruntersuchungen der optimierten Glaspulver im Vergleich zu ihren Ausgangs - Glaspulvern (s. Kapitel 4.1.2.) sind in Tabelle 4.8 dargestellt. Im Falle des Glaspulvers GP1a_30_O im Vergleich zu GP1a_30 kam es zu einer leichten Verbesserung der Eigenschaften. Die Schüttdichte ist von 0,94 auf 1,05 g/cm³ und die Stampfdichte von 1,3 g/cm³ auf 1,37 g/cm³ gestiegen. Die Grundlagenwerte für die Berechnung der Fließfähigkeit Hausner Ratio (HR) und Carr's Index (CI) sind von 1,38 auf 1,30 und von 27,69 auf 23,08 % gefallen, was jedoch nichts an der mittleren Bewertung der Fließfähigkeit geändert hat. Die Porosität sank von 0,63 auf 0,59 herab, während die Packungsdichte in gleichem Verhältnis anstieg. Im Falle des Glaspulvers GP3_20_O kam es zu einer leichten Verschlechterung der Eigenschaften im Vergleich zu GP3_20. Schütt- und Stampfdichte sind von 1,15 auf 1,0 g/cm³ und von 1,37 auf 1,3 g/cm³ gefallen. Die Grundlagenwerte für die Berechnung der Fließfähigkeit Hausner Ratio (HR) und Carr's Index (CI) sind von 1,19 auf 1,30 und von 16,06 % auf 22,74 % gestiegen, was die gute Bewertung der Fließfähigkeit in eine mittlere Bewertung geändert hat. Die Porosität stieg von 0,50 auf 0,56, während die Packungsdichte in

gleichem Verhältnis sank. Betrachtet man die optimierten Werte in Zusammenhang mit der Werte - Gesamtheit in Kapitel 4.1.2. kann festgehalten werden, dass diese sich in eine mittlere Bewertung einordnen. Die Optimierung von Glaspulvern für den 3D- Druck nach der Methode von Dinger und Funk bewirkt also bei einem feineren Pulver wie GP1a (Ausgangssiebung $< 149 \mu\text{m}$) eine leichte Verbesserung der Eigenschaften, während bei einem groberen Pulver wie GP3 (Ausgangssiebung $< 165 \mu\text{m}$) dieser Effekt nicht erreicht werden kann. Dieses Ergebnis kann durch den subjektiven Eindruck bei der Verarbeitung der Pulver bestätigt werden. Im Falle eines groberen Pulvers bzw. einer breiteren Korngrößenverteilung wie bei Glaspulver GP3_20 würde möglicherweise die Zugabe einer geringeren Menge von Grobanteilen genügen, um Fließfähigkeit, Packungsdichte und Porosität zu verbessern. Der Verlauf der Summenkurve bei Zugabe von 10 % von Partikeln $> 100 \mu\text{m}$ (GP3_20_O_GA) ist in Bild 4.17 zu sehen und unterscheidet sich deutlich von der Optimierung nach Dinger und Funk. Die Ergebnisse der Pulveruntersuchungen sind in Tabelle 4.9 dargestellt und unterscheiden sich nur geringfügig von den Werten von Glaspulver GP3_20.

Tabelle 4.8: Ergebnisse der Pulveruntersuchungen aus der Dinger -Funk -Optimierung („O“) im Vergleich

GP_FA	Schütt-dichte [g/cm ³]	Stampf-dichte [g/cm ³]	HR	CI [%]	Fließ-fähigkeit	Porosität ϵ	Pa-ckungs-dichte Φ
GP1a_30	0,94	1,3	1,38	27,69	3...2	0,63	0,37
GP1a_30_O	1,05	1,37	1,30	23,08	3...2	0,59	0,41
GP3_20	1,15	1,37	1,19	16,06	1	0,50	0,50
GP3_20_O	1,00	1,30	1,30	22,74	3...2	0,56	0,44

Die Auswirkungen der Glaspulveroptimierungen auf die Eigenschaften der Sinterglaskörper werden in den Kapiteln 4.2.2 und 4.2.4. beschrieben.

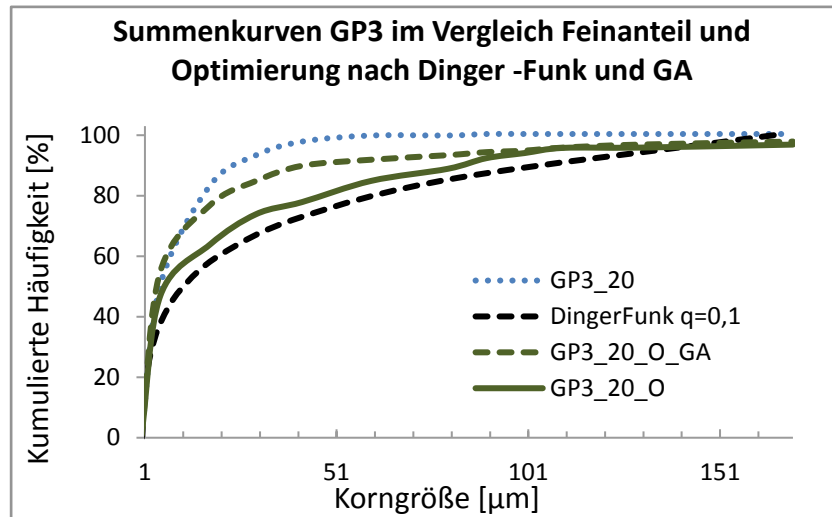


Bild 4.17: Summenkurve GP3_20_O -GA im Vergleich

Tabelle 4.9: Ergebnisse der Pulveruntersuchungen GP3_20_O_GA im Vergleich

GP_FA	Schütt- dichte [g/cm ³]	Stampf- dichte [g/cm ³]	HR	CI [%]	Fließ- fähig- keit	Porosi- tät ε	Pa- ckungs- dichte Φ
GP3_20	1,15	1,37	1,19	16,06	1	0,50	0,50
GP3_20_O_GA	1,15	1,38	1,19	16,13	1	0,50	0,50

4.2 Untersuchungen zum 3D - Druck - Vorgang, zum Entbinder - und Sinterprozess und Charakterisierungen der Sinterglaskörper

Durch alle untersuchten Glaspulver ist ein gleichmäßiger Schichtauftrag beim 3D -Druckvorgang gewährleistet.

4.2.1 Bindereintrag

Ein optimales Verhältnis aus Pulver - und Bindermenge ist dann gegeben, wenn mit der geringsten Flüssigkeitszugabe die höchstmögliche Rohlingsfestigkeit erreicht wird. Laut Tabelle 3.5 sind bereits bei einem Sättigungsgrad zwischen $0,01 > S > 0,3$ Kapillarbrücken vorhanden. Bei einem Sättigungsgrad $> 0,8$ könnte die Stabilität des Pulver - Binder -Gemisches nicht mehr ausreichend sein und die Trocknungszeit unnötig verlängert werden. Der optimale Sättigungsgrad sollte sich daher im Bereich von $0,3 < S < 0,8$ befinden, was durch eine Berechnung anhand der in Kapitel 3.2.5. dargestellten Beziehungen bestätigt werden konnte. Bei einer gemessenen Binderabgabe (Flüssigkeitsvolumen) von 1,02 ml pro Druckvorgang für ein Pulvervolumen von $2,91 \text{ cm}^3$ und einem nach dem Entbindern ermittelten Porenvolumen von $0,38 \text{ cm}^3$ ergeben sich nach den Gleichungen 3.31 und 3.32 ein Flüssigkeitsgehalt von 0,35 und ein Sättigungsgrad von 0,53.

Der Druckkopf wurde so eingestellt, dass die ausgegebene Bindermenge bei allen hergestellten Glaspulvern zu bearbeitbaren Rohlingen führen konnte. Die Einstellung der Bindermenge ist dementsprechend unempfindlich gegenüber den verschiedenen Packungsdichten der hier verwendeten Pulvermischungen.

4.2.2 Einfluss der Pulveroptimierungen auf die Rohlinge für Sinterglaskörper

Im Falle des GP1a_30_O kam es, wie in Abschnitt 4.1.4. beschrieben, zu einer leichten Verbesserung der Pulvereigenschaften wie Schütt- und Stampfdichte und somit zu einer besseren Verarbeitbarkeit des Glaspulvers beim 3D - Druck. Allerdings weisen die gedruckten Rohlinge auffällig weniger Exaktheit und Stabilität im Vergleich zum Ausgangszustand auf, wie in Bild 4.18 rechts zu sehen ist. Die aus dem Glaspulver GP3_20_O gedruckten Rohlinge entsprechen diesem Bild. Die Variante der Optimierung durch Zugabe von Partikeln $> 100\mu\text{m}$ (10 %), GP3_20_O_GA, brachte keine Veränderung der Pulvereigenschaften, jedoch exakte Rohlinge, wie in Bild 4.18 links gezeigt. Die Verbesserung gegenüber den Rohlingen des Ausgangsglaspulvers sind nicht messbar, aber subjektiv beispielsweise bei der leichteren Nach - Bearbeitbarkeit (Durchbohren der Tunnel, s. Abschnitt 3.4.2.) wahrnehmbar.



Bild 4.18: Vergleich des Einflusses der Pulveroptimierungen auf kompakte Rohlinge; links GP3_20_O_GA, rechts: GP1a_30_O [mm]

4.2.3 Schwindungsverhalten während des Entbinder - und Sinterprozesses

Ein quantifizierbares Maß für die Schwindung ist Voraussetzung für die Einstellung des Ausgangsmaßes beim 3D - Druckvorgang. Für die spätere Montierbarkeit der Sinterglaskörper ist es weiterhin notwendig, dass die gedruckten Rohlinge während des Entbinder - und Sinterprozesses eine gleichmäßige Schwindung erfahren, welche die geometrischen Verhältnisse nicht beeinflusst. Wie in Abschnitt 3.4.3. beschrieben, sollte ein konstantes Ausgasen der Pyrolyseprodukte des Bindersystems während des Entbinderns ebenso gewährleistet sein wie der Ausgleich von auftretenden Drehmomenten und Druckspannungen durch die Kontaktbildung bei der Partikelumordnung während des Sinterns. Das entwickelte und im o.g. Abschnitt vorgestellte Entbinder - und Sinterregime liefert dafür die theoretischen Voraussetzungen.

Das Schwindungsverhalten ist in hohem Maße abhängig von der Maximaltemperatur des Prozesses und den individuellen Geometrien der Sinterglaskörper, also von der Höhe, dem Durchmesser, der Anzahl der Tunnel und deren Durchmesser. Bild 4.19 zeigt die Verteilung der Werte von Radial - (Δd) und Axial - (Δh) - Schwindung von Sinterglaskörpern am Beispiel von Glaspulver GP1 mit 7 und 4 Tunneln. Es wurden verschiedene Maximaltemperaturen eingesetzt um zu ermitteln, bis zu welcher Temperatur montierbare Sinterglaskörper erreicht werden können. Diese Temperaturen wurden am Erweichungspunkt der verwendeten Glassorten (s. Tabelle 3.1) ausgerichtet. Wie Bild 4.19 zeigt, konnte zum Einfluss des Feinanteils in dieser Form noch keine Aussage gemacht werden.

Der Unterschied von Radial - und Axialschwindung beträgt im Mittelwert bis zu 4 %, während die Schwindungsart des höheren Wertes geometrieabhängig ist. Minimal - und Maximalwerte liegen teilweise

sehr weit auseinander (z.B. Δd -4 Tunnel). Aus der Beschriftung dieser Werte lassen sich der dazugehörige Feinanteil (FA) und die betreffende Temperatur ablesen. Bis auf die Radialschwindung der Sinterglaskörper mit 7 Tunneln (Δd -7 Tunnel) liegt bei der Werteverteilung keine Symmetrie, also keine Normalverteilung vor. Betrachtet man die Werteverteilung (10 Proben je Versuchsreihe) der zusammengefassten Schwindungsarten innerhalb eines Feinanteils (FA) des Glaspulvers GP3_20 (s. Bild 4.20), ist der lineare Zusammenhang von Temperatur und Schwindung deutlich. Minimal - und Maximalwerte liegen nur bei Sinterglaskörpern mit 101 Tunneln extrem weit (10 %) auseinander und die Verteilungen sind symmetrisch.

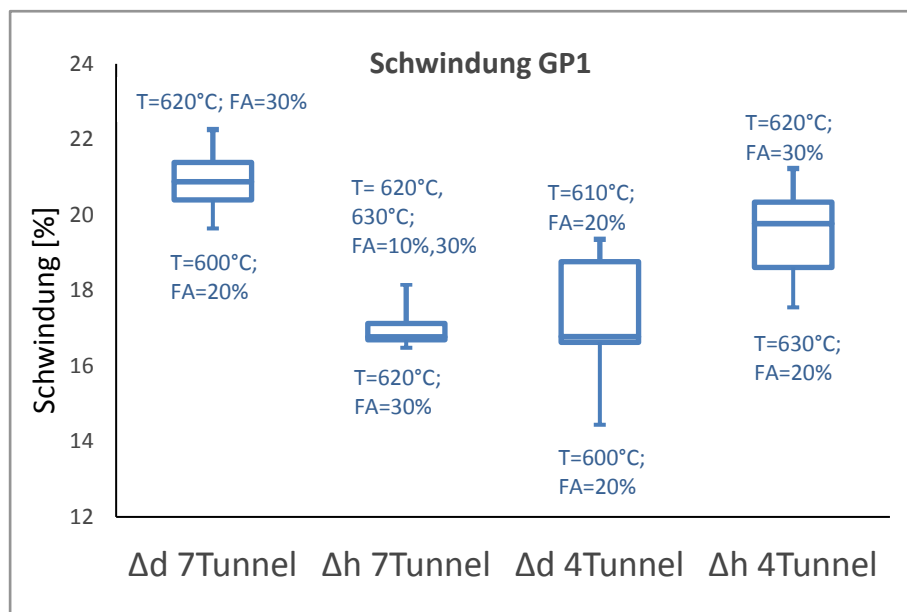


Bild 4.19: Radial - und Axialschwindung von Sinterglaskörpern mit 4 und 7 Tunneln

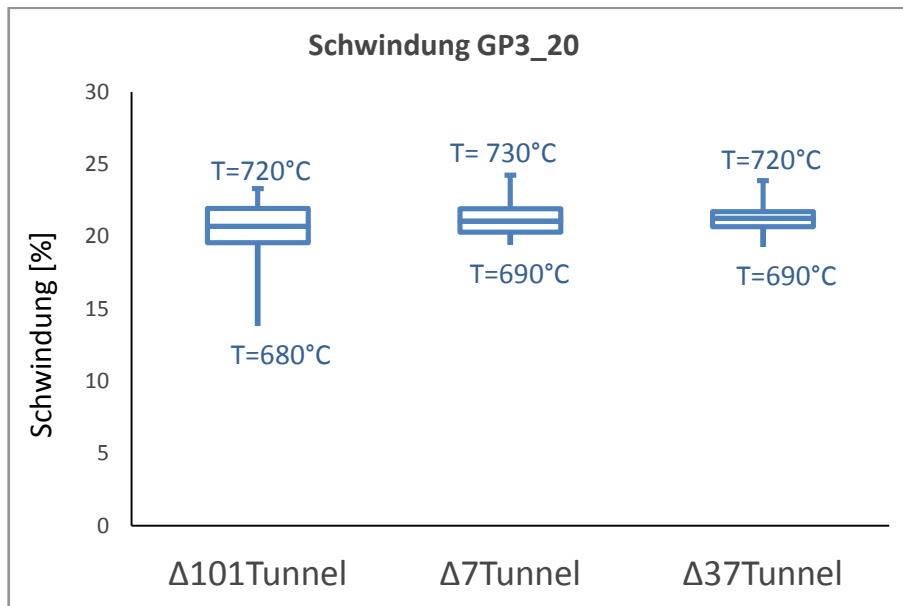


Bild 4.20: Gesamtschwindung von Sinterglaskörpern mit 101, 7 und 37 Tunneln

Wie die beschriebenen Werteverteilungen gezeigt haben, sollte für die Darstellung und Auswertung des Einflusses der Feinanteile der Glaspulver von einer Maximaltemperatur ausgegangen werden. Diese wurde im Ergebnis von Serienversuchen ermittelt und kennzeichnet die Temperatur, bei welcher die geringste Schwindung bei optimaler Montierbarkeit (u.a. Vermeidung von elliptischen Tunneln) der Sinterglaskörper vorliegt. Bei Glaspulver GP1 und 1a beträgt die Maximaltemperatur des Entbinder - und Sinterprozesses 610°C und bei Glaspulver GP2, 3 und 4 660°C bis 690°C. Ausgewertet wurden kompakte Sinterglaskörper ohne Tunnel (SGK_k). Wie in Bild 4.21 zu sehen, verzeichnen Sinterglaskörper aus Glaspulver GP2_40 die insgesamt geringste Schwindung von 17 %, während die höchsten Werte bei Sinterglaskörpern aus GP1_30 und GP1a_30 auftreten (23 %). Sinterglaskörper aus GP1 mit der feinsten Ausgangssiebung < 88 µm weisen einen Anstieg der Schwindung mit steigenden Feinanteilen auf (21 bis 22 %). Bei Sinterglaskörpern aus GP2 mit einer Ausgangssiebung von < 149 µm ist ein Abfall der Schwindungswerte

mit steigenden Feinanteilen zu beobachten (21 bis 17 %). Von Sinterglaskörpern aus Glaspulver GP3 < 165 µm liegt aufgrund geringer zur Verfügung stehender Mengen nur ein Wert für den Feinanteil 20 % vor, welcher 20 % Schwindung beträgt. Die Schwindungswerte von Sinterglaskörpern aus GP4 fallen von 20 auf 18 % mit steigenden Feinanteilen. Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass eine Erhöhung der Feinanteile eine geringere Schwindung zur Folge hat, wenn das Ausgangsglaspulver der Sinterglaskörper nicht, wie im Falle GP1, zu fein ist.

Die Schwindungen der Sinterglaskörper aus den optimierten Glaspulvern GP1a_30_O und GP3_20_O_GA (entspricht Werten von GP3_20_O) sind in Bild 4.21 mit dem Zusatz „O“ gekennzeichnet.

Die Schwindungen der Sinterglaskörper aus GP1a_30_O betragen 20 % und sind im Vergleich zu GP1a_30 (23 %) gesunken. Die Schwindungen der Sinterglaskörper aus GP3_20_O_GA betragen 17 % und sind im Vergleich zu GP3_20 (20 %) ebenfalls gesunken.

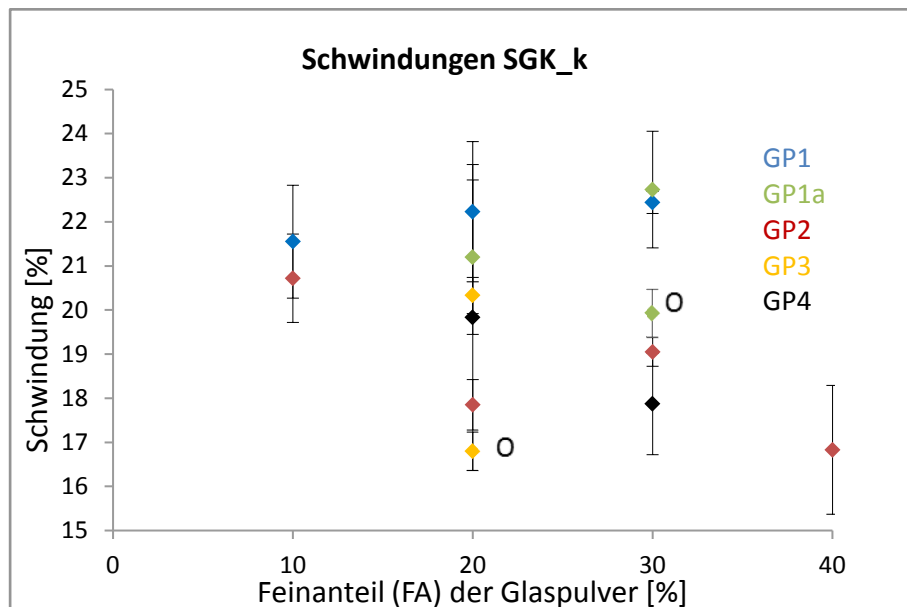


Bild 4.21: Schwindungen von Sinterglaskörpern in Abhängigkeit vom Feinanteil der Glaspulver

Bei drucklos verdichteten Ausgangskörpern ist der Einfluss der Ausgangsdichte der Pulver erheblich und besonders bei feinen Pulvern, wie sie in diesem Falle vorliegen, muss die höchste Schwindung nicht immer mit der geringsten Dichte einhergehen [12]. Eine Gegenüberstellung der Mittelwerte von Packungsdichte und Schwindung wird in Bild 4.22 gezeigt und bestätigt die oben getätigte Schlussfolgerung. Lockere Packungen schwinden mehr, da die Abstützwirkung der Partikel nicht ausreichend gegeben ist. Ausnahme bilden besonders feine Ausgangspulver, die schon ein hohes Niveau der Packungsdichte aufweisen.

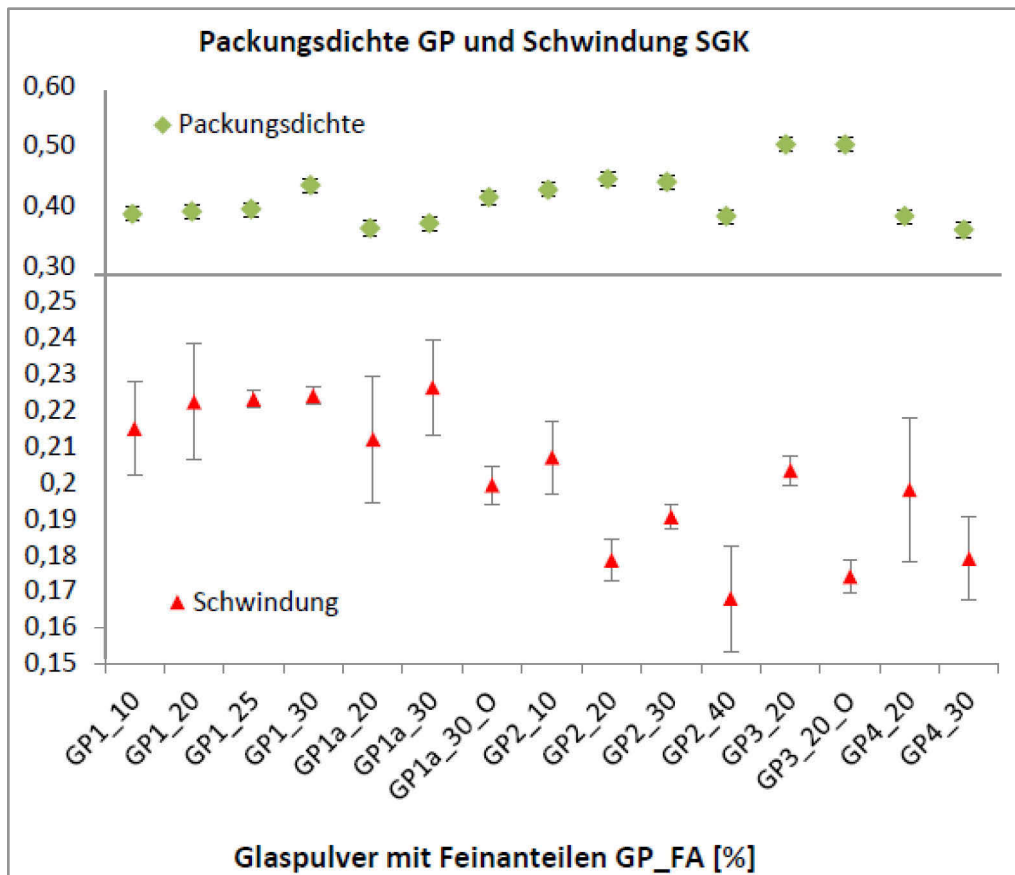


Bild 4.22: Packungsdichte der Ausgangsglaspulver GP und Schwindung der Sinterglaskörper SGK

Der Zusammenhang mit den Ergebnissen und Favorisierungen für die Glaspulver GP2_30 und GP3_20 aus den Glaspulveruntersuchungen aus Abschnitt 4.1 kann hergestellt werden. Die dort dokumentierten guten Versuchsergebnisse sind die Voraussetzung für eine moderate und gleichmäßige Schwindung.

4.2.4 Optimierung des Entbinder - und Sinterprozesses

Es sollte anhand der in Kapitel 3.4.3 beschriebenen Methode überprüft werden, ob die gewählte mit der optimierten Temperaturführung korreliert. Dies war Bestandteil einer parallelen Masterarbeit an der TU Ilmenau zu einem Teilthema [146].

Die Zielsetzung für die Optimierung war ein homogener Umsetzungsgrad bzw. ein möglichst konstanter Masseverlust (gleichmäßiges Ausgasen der Pyrolyseprodukte) über der Reaktionszeit. Als Rahmenbedingungen für die Optimierung wurden der Wertebereich möglicher Heizraten und die Reaktionsrate festgelegt. Die Reaktionsrate gibt die maximale Umsetzungsgeschwindigkeit vor, welche sinnvollerweise im Bereich bis 1 %/min oder darunter gewählt werden sollte [145].

Für eine Reaktionsrate von 1 %/min und einen Wertebereich der Heizraten zwischen 0 K/min und 20 K/min ist das Ergebnis der Optimierung in Bild 4.23 dargestellt.

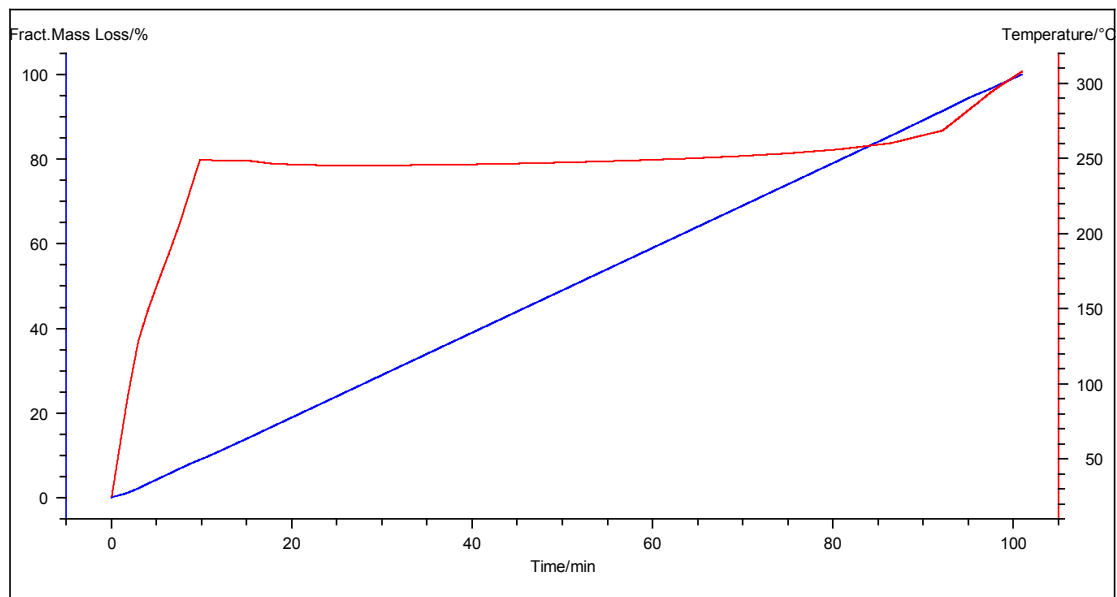


Bild 4.23: Optimierter Temperaturverlauf für den Entbinder - und Sinterprozess und simulierter Masseverlust über der Zeit [146]

Die Temperaturführung des optimierten Entbinder - und Sinterprozesses beinhaltet die Verlegung der längsten Haltezeit von 300°C auf 250°C. Alle anderen Teilschritte werden beibehalten. Ab ca. 500 °C ist der Entbinderprozess weitgehend beendet und die weitere Aufheizung kann wieder beschleunigt werden (s. Bild 4.24).

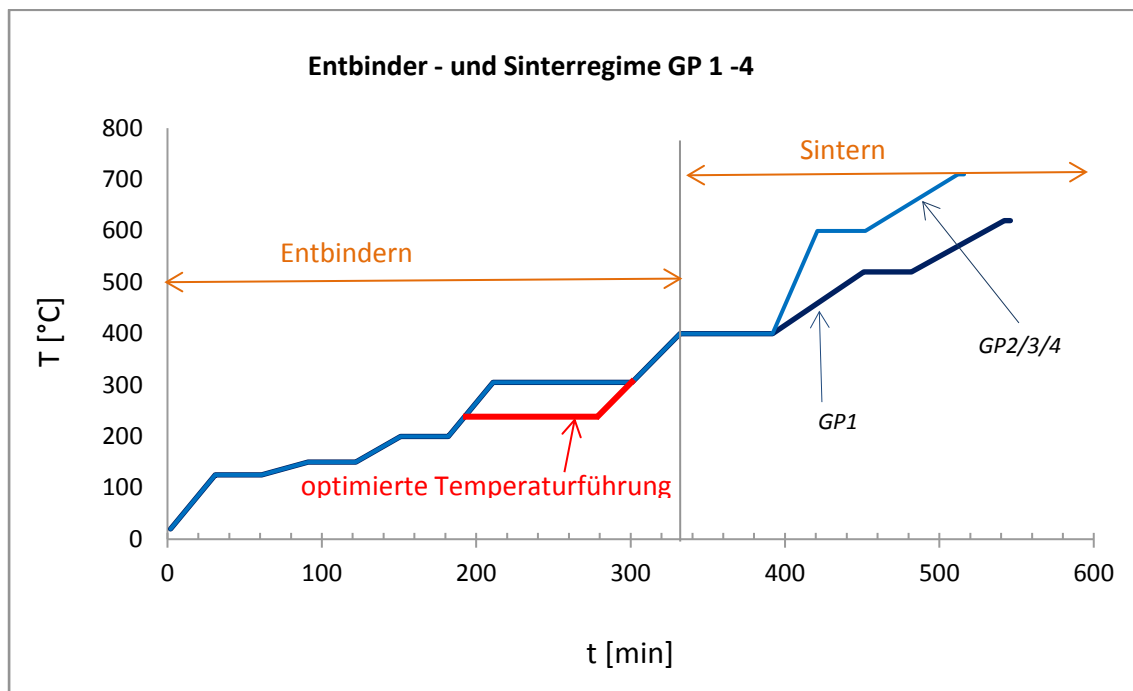


Bild 4.24: Optimierte Temperaturführung des Entbinder - und Sinterprozesses

4.2.4.1 Modellvalidierung aus der thermischen Analyse

Innerhalb einer Versuchsreihe wurde anhand von Probekörpern das aus der Optimierung abgeleitete Temperaturprogramm für den Entbinder- und Sinterprozess im Vergleich zum bisher bestehenden Programm bewertet. Für die Versuche wurden Rohlinge aus dem Glaspulver GP4_20 dem optimierten und dem bestehenden Temperaturprogramm unterworfen und die resultierenden Sinterglaskörper verglichen. Das optimierte unterscheidet sich vom bisher bestehenden Temperaturprogramm dahingehend, dass die Haltezeit von 90 Minuten nun bei 250°C und nicht bei 300°C vorgesehen wurde. In Bild 4.25 ist ein exemplarischer Vergleich der resultierenden Sinterglaskörper zu sehen. Deutlich ist, dass die Sinterglaskörper nach dem optimierten Temperaturprogramm nicht konisch sind, was auf den homogenisierten Masseverlust über der Zeit zurückzuführen sein dürfte.

Während die konischen Sinterglaskörper einer erneuten Temperaturbehandlung unterzogen werden mussten, um ihre Montierbarkeit zu gewährleisten, kann dieser Schritt mit Hilfe des optimierten Programms nun wegfallen.

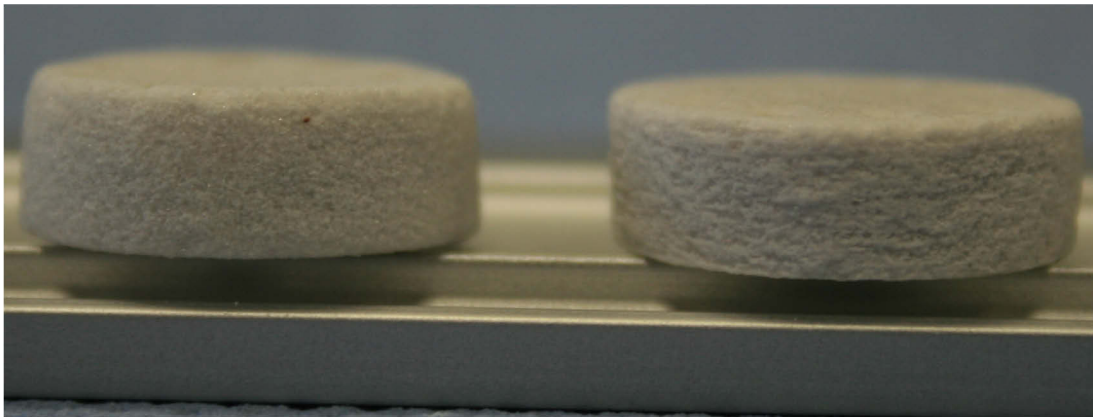


Bild 4.25: Sinterglaskörper (d = 21 mm) aus bestehendem (links) und optimiertem (rechts) Temperaturprogramm

Für detailliertere Aussagen wurden die Proben stereomikroskopisch untersucht. In Bild 4.26 ist deutlich zu sehen, dass die Oberfläche des Sinterglaskörpers nach dem bisher bestehenden Temperaturprogramm geschlossener ist. Im Hinblick auf die Notwendigkeit des vollständigen Binderausbrands und der damit einhergehenden Offenporigkeit ist die Oberfläche des Sinterglaskörpers nach dem optimierten Temperaturprogramm als günstiger zu bewerten. Die Glaspartikel im Gefüge sind nur in geringem Maße versintert und dürften bis zum Ende des Prozesses ein problemloses Ausgasen der Pyrolyseprodukte ermöglichen.

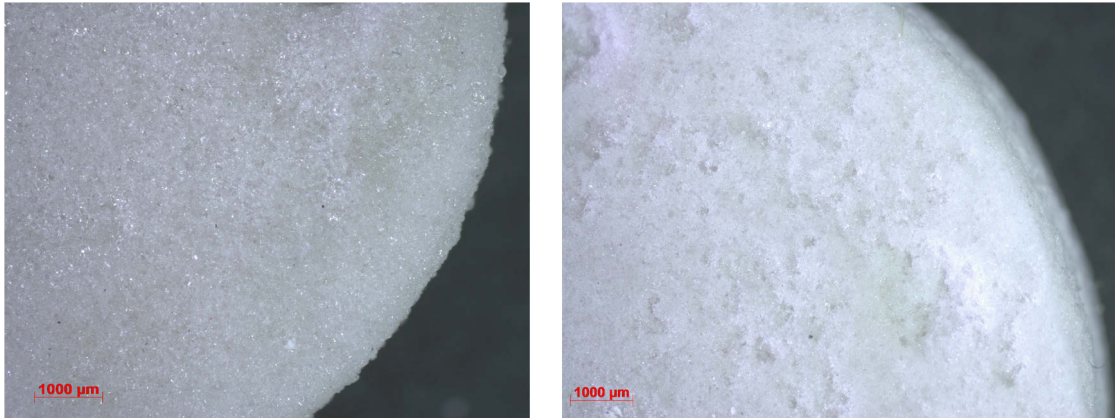


Bild 4.26: Oberflächen der Sinterglaskörper nach bestehendem (links) und nach optimiertem (rechts) Temperaturprogramm

4.2.5 Porositätsuntersuchungen der Sinterglaskörper

Die Dichte der Sinterglaskörper ρ_{SGK} wurde mit Hilfe der errechneten Volumen und der durch Wägung gewonnenen Werte für die Masse ermittelt. Diese Werte flossen in die Porositätsberechnungen ein, welche aus dem Wasseraufnahmewert WA für die offene Porosität resultieren [61].

$$WA = \frac{m_{WA} - m_1}{\rho_W \cdot m_1} [\%]$$

(Gl. 4.2)

m_{WA} : Masse der wassergesättigten Probe

ρ_W : Dichte von Wasser

Die offene Porosität (OP) ergibt sich zu:

$$OP = WA \cdot \rho_{SGK} [\%]$$

(Gl. 4.3)

Die Gesamtporosität P konnte nun mit Hilfe der Dichten der jeweiligen Glaspulver ρ_{GP} errechnet werden:

$$P = \frac{\rho_{GP} - \rho_{SGK}}{\rho_{GP}} \cdot 100\%$$

(Gl. 4.4)

Die Ergebnisse werden in Bild 4.27 gezeigt, die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung innerhalb der jeweiligen Messreihe (10 Proben) dar. Die Gesamt - Porositäten liegen im Bereich von 25 % für Sinterglaskörper aus Glaspulver GP3_20 bis 49 % für Sinterglaskörper aus Glaspulver GP2_40. Der geringe Wert für Sinterglaskörper aus GP3_20 geht einher mit der guten Fließfähigkeit und hohen Packungsdichte des Glaspulvers (s. Abschnitt 4.1.2.). In Zusammenfassung aller Werte kann gesagt werden, dass der Einfluss der Feinanteile der Glaspulver sich prinzipiell senkend auf die Gesamtporosität der Sinterglaskörper auswirkt, bis auf die in Abschnitt 4.1.2. beschriebene Optimums - Überschreitung der Raumausnutzung bei GP2_40. Entscheidender scheint jedoch die Ausgangssiebung der verwendeten Glaspulver zu sein; die größte Breite der Korngrößenverteilung bei GP3_20 ($< 165 \mu\text{m}$) ruft die geringste Porosität der Sinterglaskörper hervor. Die Gesamt - Porositäten der Sinterglaskörper aus den optimierten Glaspulvern GP1a_30_O und GP3_20_O_GA (entspricht Werten von GP3_20_O) sind in Bild 4.27 mit dem Zusatz „O“ gekennzeichnet. Sie haben sich im Vergleich zu den Werten von GP1a_30 und GP3_20 nur minimal im Bereich der Standardabweichungen geändert. Im Vergleich zu Werten aus der Literatur zu 3D - gedruckten Glas - und Keramikkörpern (s. Kapitel 2.2.5.4), bei welchen vorrangig auf das Erreichen einer Porosität von $> 50 \%$ hingearbeitet wurde, ordnen sich die hier wie angestrebt geringeren Werte von 25 – 40 % der Glaspulver mit Feinanteilen von 20 und 30 % gut ein.

Betrachtet man die Werte für die offene Porosität (2 % bei GP3_20 bis 24 % bei GP2_10) der Sinterglaskörper in Bild 4.28 ist festzustellen, dass deren Verlauf im Verhältnis leicht von dem der Gesamtporosität abweicht. Die Begründung liegt im unterschiedlichen Sinterverhalten an den Oberflächen der Sinterglaskörper.

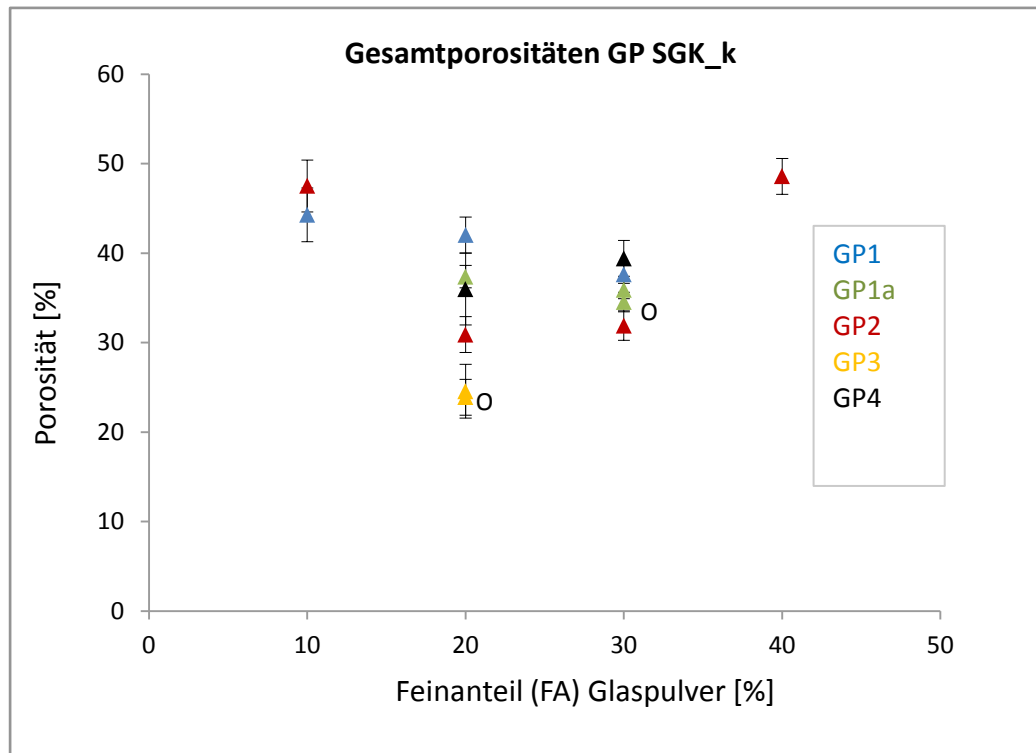


Bild 4.27: Gesamtporositäten der Sinterglaskörper und Feinanteil der Ausgangsglaspulver

Höhere Feinanteile der Glaspulver bewirken dichtere Oberflächen, Ausnahme bildet wieder GP2_40 wie oben beschrieben. Sinterglaskörper aus GP3_20 weisen eine fast geschlossene Oberfläche auf, so dass nahezu keine offene Porosität vorliegt.

Die Werte für die offene Porosität der Sinterglaskörper aus den optimierten Glaspulvern GP1a_30_O und GP3_20_O_GA (entspricht Werten von GP3_20_O) sind in Bild 4.28 mit dem Zusatz „O“ gekennzeichnet. Die offene Porosität der Sinterglaskörper aus

GP1a_30_O hat sich im Vergleich zu GP1a_30 nicht geändert (18 %).

Die offene Porosität der Sinterglaskörper aus GP3_20_O_GA ist gegenüber dem Wert von GP3_20 von 2 % auf 16 % gestiegen.

Das bedeutet, dass die Oberfläche rauer und durchlässiger ist, was möglicherweise das Binderausbrennen bis zum Ende des Sinterprozesses erleichtern kann.

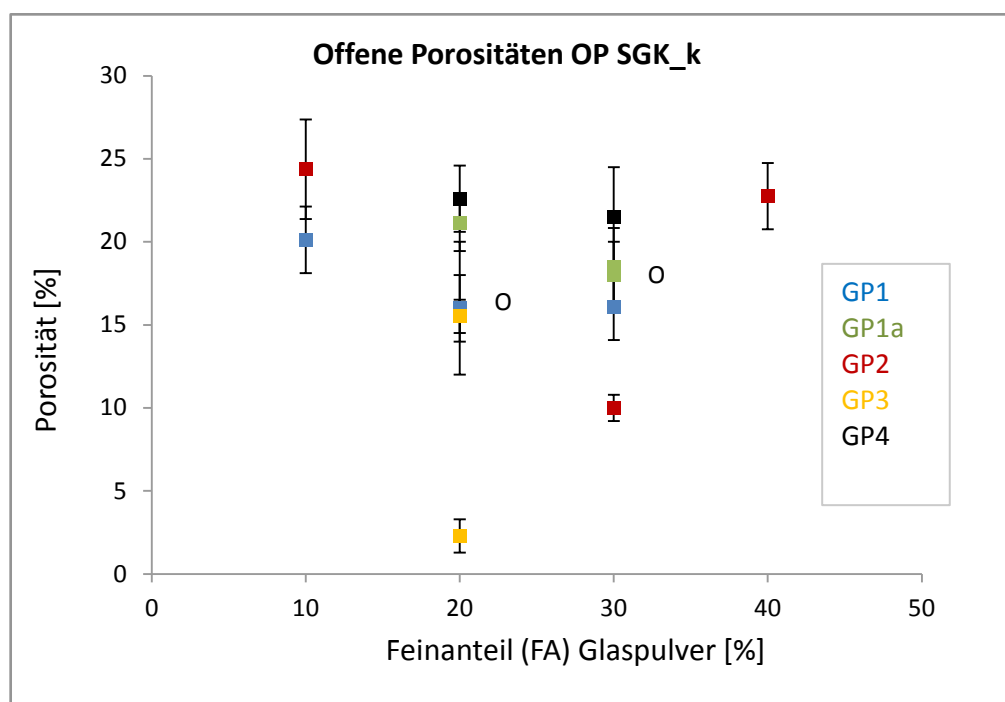


Bild 4.28: Offene Porositäten der Sinterglaskörper und Feinanteil der Ausgangsglaspulver

Die Ergebnisse aus den Porositätsuntersuchungen werden durch Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM - Aufnahmen) gestützt, welche im Rahmen der Masterarbeit an der TU Ilmenau [146] zu diesem Thema angefertigt wurden.

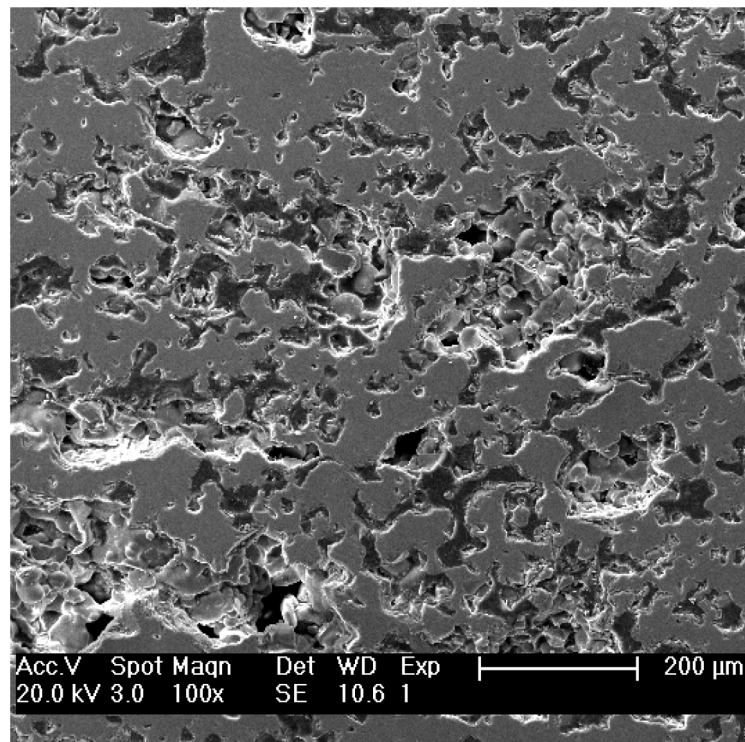


Bild 4.29: Querschliff Sinterglaskörper aus GP1_10, Porosität 44 %, REM – Aufnahme

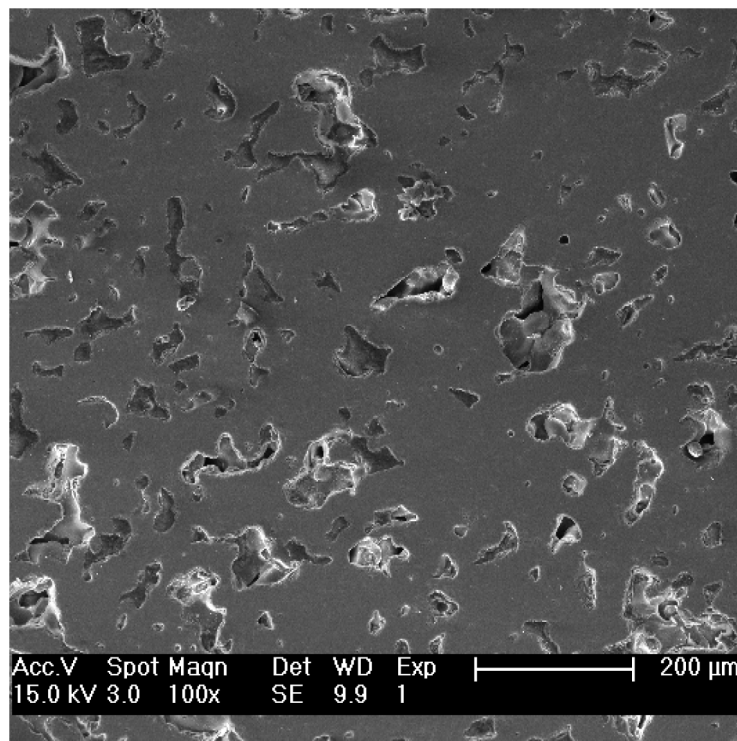


Bild 4.30: Querschliff Sinterglaskörper aus GP2_30, Porosität 32 %, REM – Aufnahme

Bild 4.29 und 4.30 zeigen die REM – Aufnahmen von Sinterglaskörpern aus Glaspulver GP1 und GP2 mit 10 % und 30 % Feinanteil. Deutlich ist die höhere Porosität bei geringerem Feinanteil zu sehen. Bei 10 % Feinanteil spielt noch die Tatsache eine Rolle, dass bei der Aufbereitung des Glaspulvers die Feststoffkomponente Dextrin des Bindersystems zusammen mit der für den Feinanteil vorgesehenen Glaspulvermenge gemahlen wird und demzufolge größere Poren verursacht.

Bild 4.31 soll den Vergleich mit einem durch Pressvorgang hergestellten Sinterglaskörper herstellen. Diese Sinterglaskörper besitzen eine glatte Oberfläche, also keine offene Porosität. Die Gesamtporosität P_p von gepressten Sinterglaskörpern beträgt 22 % und wurde mit Hilfe der folgenden Formel berechnet:

$$P_p = 1 - \frac{\rho_{SGK}}{\rho_{GP}} \cdot 100\%$$

(Gl. 4.5)

Die unterschiedlichen Porositäten von Sinterglaskörpern aus 3D - gedruckten Rohlingen und durch Pressvorgang hergestellten Rohlingen lassen sich auf das Herstellungsverfahren zurückführen.

Der aufgebrachte Druck beim Pressverfahren verursacht dichtere Rohlinge, welche durch das 3D - Druckverfahren nicht immer erreicht werden können. Im Hinblick auf spätere vakuumdichte Einschmelzungen wird dem durch Anpassung der Abmessungen der Rohlinge entgegengewirkt.

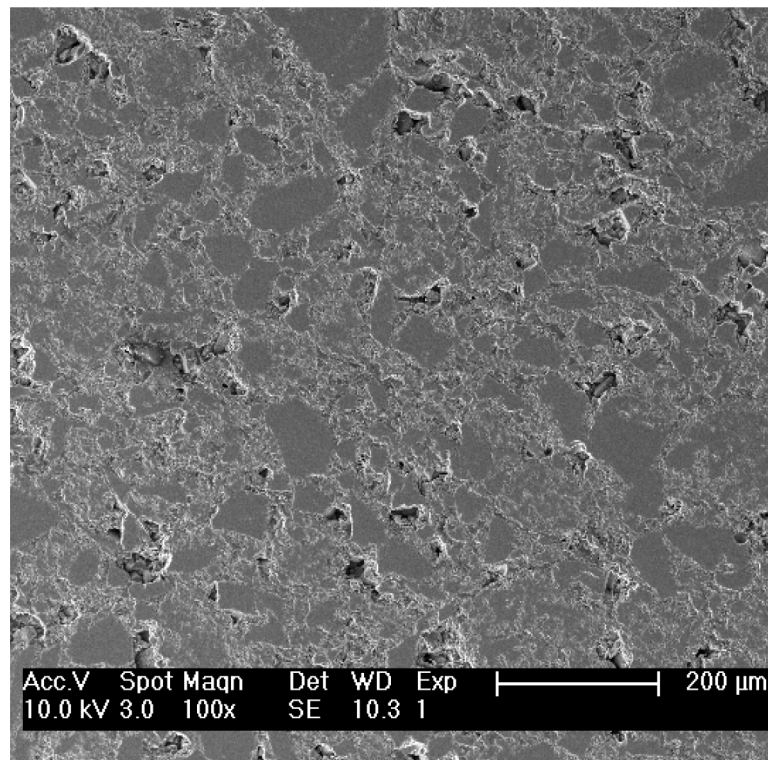
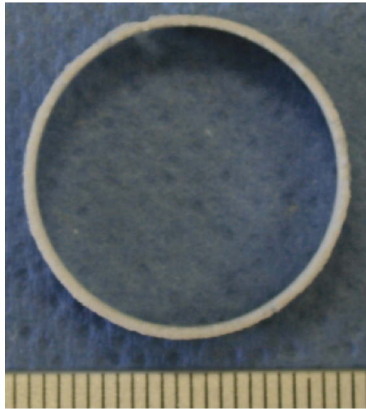


Bild 4.31: Querschliff gepresster Sinterglaskörper aus GP1, REM – Aufnahme

4.2.6 Wandstärken, Tunneldurchmesser und Tunnelanzahl

Ergänzend zu den Angaben in Tabelle 3.9 zu den gedruckten Sinterglaskörper - Geometrien sollen insbesondere minimal erreichte Wandstärken und Tunneldurchmesser sowie die maximale Tunnelanzahl erwähnt werden. Bild 4.32 zeigt die mit 3D - Druck von Glaspulver (GP4_30, $< 149 \mu\text{m}$) minimal erreichbare Wandstärke bei ringförmigen Sinterglaskörpern von 0,8 mm. Bei der Erstellung des Datensatzes musste hier die Ausbreitung der hochviskosen Zwischenphase bei der Vereinigung der Komponenten des Bindersystems berücksichtigt werden. Dieses Ergebnis war mit den Schwindungswerten des Entbinder - und Sinterprozesses in Beziehung zu setzen.



**Bild 4.32: Minimal erreichbare Wandstärke 0,8 mm beim 3D -Druck von Glaspulver;
Maßstab: [mm]**

In Bild 4.33 werden die minimal erreichten Tunneldurchmesser von 0,45 mm und maximale Tunnelanzahlen (101) bei kompakten Sinterglaskörpern dokumentiert.

Ein sorgfältiges Ausbalancieren der oben erwähnten Einflüsse von Bindersystem und Schwindungsverhalten führt auch hier zum gewünschten Ergebnis, für welches jeweils noch Spielraum vorhanden ist.











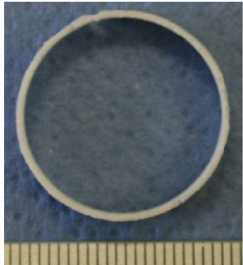



Bild 4.33: Minimaler Tunneldurchmesser 0,45 mm (links) und maximale Tunnelanzahl 101 (rechts) beim 3D -Druck von Glaspulver; Maßstab: [mm]

4.3 Funktionsprüfungen der Glasdurchführungen

Die Ergebnisse der Prüfungen, wie in Abschnitt 3.4.6. beschrieben, sind in Tabelle 4.10 aufgeführt. Die durch 3D - Pulverbettdruck hergestellten Sinterglaskörper erfüllen die erforderlichen Qualitätsparameter bei der Verwendung für Glasdurchführungen und stellen insbesondere bei der Herstellung von Kleinserien eine Alternative zur Fertigung durch Pressen dar.

Tabelle 4.10: Ergebnisse der Funktionsprüfungen der Glasdurchführungen

Nr.	SGK	GDF, Einglasung	Parameter
1	<p>d = 17 mm; h = 5 mm; d_T = 2 mm</p> 		<p>Dichtheit: < 0,1 mPa * l / s Isolationswiderstand: > 1 GΩ bei 1000 V</p>
2	<p>d = 7,5 mm; h = 5 mm; d_T = 1 mm</p> 		<p>Dichtheit: < 0,0001 mPa * l / s Isolationswiderstand: > 1 MΩ bei 500 V</p>
3	<p>d=31 mm; h= 5mm; d_{T1}=2mm; d_{T2}=1mm</p> 		<p>Dichtheit: < 0,0001 mPa * l / s Isolationswiderstand: 10 MΩ bei 1000 V Druckprüfung: bis 40 MPa</p>

Nr.	SGK	GDF, Einglasung	Parameter
4	<p>$d = 31 \text{ mm}$; $h = 19 \text{ mm}$; $d_T = 2 \text{ mm}$</p> 		<p>Dichtheit: $< 0,0001 \text{ mPa} \cdot \text{l} / \text{s}$ Isolationswiderstand: $> 100 \text{ G}\Omega$ bei 1000 V Druckprüfung: bis 40 MPa</p>
5	<p>$d_1 = 22,8 \text{ mm}$; $d_2 = 22 \text{ mm}$; $h = 6 \text{ mm}$</p> 		<p>Dichtheit: $< 0,0001 \text{ mPa} \cdot \text{l} / \text{s}$ Isolationswiderstand: $< 100 \text{ G}\Omega$ bei 1000 V (Soll - Werte)</p>
6	<p>$d_1 = 50 \text{ mm}$; $d_2 = 40 \text{ mm}$; $h = 15 \text{ mm}$</p> 		<p>Dichtheit: $< 0,0001 \text{ mPa} \cdot \text{l} / \text{s}$ Isolationswiderstand: $100 \text{ G}\Omega$ bei 1000 V Druckprüfung: bis 10 MPa Spannungsfestigkeit: $2,7 \text{ kV}$ bei 20 mA</p>

5 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Das durch diese Arbeit verfolgte Ziel bestand darin, die Herstellung von Glasdurchführungen erstmalig durch ein generatives Verfahren zur Fertigung von Rohlingen für Sinterglaskörper zu ergänzen sowie die vor - und nachgelagerten Prozessschritte an die dadurch veränderten Bedingungen anzupassen. Damit sollte der herkömmliche Prozessschritt „Pressen“ hinsichtlich Kosten - und Zeiteinsparung im Rahmen von Kleinserien ersetzt werden.

Bei dem ausgewählten generativen Verfahren handelte es sich um den 3D - Pulverbettldruck. Der 3D - Druck von Glaspulver für technische Anwendungen war ein Novum, so dass Erfahrungswerte aus dem Bereich der Keramik den Einstieg in die Problematik und deren Weiterentwicklung für Glas ermöglichten.

Die Herausforderung bestand darin, trotz der Unterschiedlichkeit der beiden Formgebungsverfahren Pressen und 3D - Pulverbettldruck vergleichbare Eigenschaften der Rohlinge für Sinterglaskörper zu erhalten. Der beim Pressen verwendete Druck für die Formgebung ist beim 3D - Pulverbettldruck nicht vorhanden. Die erforderliche Dichte und Porosität muss über eine geeignete Korngrößenverteilung der Ausgangsmaterialien erreicht werden.

Als typische Hauptanwendungsarten von Einschmelzgläsern wurden die Glasarten Alkalisilicatglas (für Einschmelzungen von Eisen – Nickel – Legierungen) und Alkaliborosilicatglas (für Einschmelzungen von Nickel – Kobalt – Legierungen) gewählt. Die Glaspulver wurden hinsichtlich ihrer Fließfähigkeit und Packungsdichte durch die Korngrößenverteilungen so modifiziert, dass sie zum einen für den 3D - Druckprozess geeignet waren und zum anderen die notwendigen Qualitätsparameter der späteren Sinterglaskörper gewährleisten konnten. Wichtige Beiträge dazu waren Entwicklung von Aufbereitungs-

methode für Glaspulver und Bindersystem aus Flüssig- und Feststoffkomponente. Die Glaspulver lassen sich unabhängig von der Glasart und -zusammensetzung aufbereiten und dem 3D - Druckprozess zuführen. Besondere Bedeutung hat hierbei der Feinanteil der Glaspulvermischungen für Packungsdichten bis zu 50 % im Pulverbett. Die Charakterisierung der Glaspulver durch ihre Fließfähigkeit mit Hilfe der Bestimmung von Schütt- und Stampfdichte und der Kenngrößen Hausner Ratio und Carr's Index stellte die aussagekräftige Grundlage für deren Bewertung dar. Glaspulver mit Korngrößenverteilungen ab $< 165 \mu\text{m}$ mit 20 % bis 30 % Feinanteilen ($2 - 3 \mu\text{m}$) hatten die günstigste Anordnungsmöglichkeit der Pulverbestandteile. Verbessert werden konnte diese durch Zugabe von bis zu 10 % Pulverpartikeln in der Größenordnung $> 100 \mu\text{m}$, welche die Nachbearbeitung der gedruckten Rohlinge der Sinterglaskörper erleichterte sowie deren Verhalten im anschließenden Entbinder- und Sinterprozess positiv beeinflusste. Somit konnte ein komfortables Prozessfenster für die Pulveraufbereitung gefunden werden.

Das Temperaturprogramm für den Entbinder- und Sinterprozess wurde aufgrund der ermittelten Thermogravimetrie- Daten und der physikalischen Eigenschaften der verwendeten Glaspulver entwickelt. Ein noch gleichmäßigeres Ausgasen der Zersetzungsprodukte (Binderausbrennen) wurde über die Modellierung und Optimierung dieses thermischen Prozesses sichergestellt. Durch die entwickelte Korngrößenverteilung der Glaspulver und die Optimierung des Entbinder- und Sinterprozesses konnte unter Beibehaltung der Gesamtporosität der Sinterglaskörper von 25 % bis 40 % eine teilweise Steigerung der offenen Porosität von 2 % auf 16 % zugunsten einer rauerer und durchlässigeren Oberfläche erreicht werden. Das Binderausbrennen wird auf diese Weise bis zum Ende des Sinterprozesses begünstigt.

Die ermittelten Schwindungen der Rohlinge der Sinterglaskörper während des Entbinder- und Sinterprozesses betrugen, abhängig von

der Geometrie, 18 % bis 20 % und ermöglichten die genaue Einstellung der erforderlichen 3D - Druck - Maße bei den jeweiligen CAD - Datensätzen (*.stl). Dabei musste die Ausbreitung der hochviskosen Zwischenphase bei der Vereinigung der Komponenten des Bindersystems beim 3D - Druck berücksichtigt und in Beziehung zu den Schwindungswerten gesetzt werden.

Durch das sorgfältiges Ausbalancieren der Einflüsse von Bindersystem und Schwindungsverhalten besteht für die Grenzen des Verfahrens noch erheblicher Spielraum. Die minimal erreichten Wandstärken bei durch 3D - Druck von Glaspulver mit o.g. Eigenschaften hergestellten ringförmigen Sinterglaskörpern betrugen 0,8 mm. Bei kompakten runden Sinterglaskörpern konnten Tunneldurchmesser sowie Tunnelanzahl bis zu einem Verhältnis von Feststofffläche zu durchbrochener Fläche von 8:1 bei Tunneldurchmessern von 0,45 mm und einer Tunnelanzahl von 101 gefertigt werden.

Die Porositäten der durch 3D - Pulverbettdruck hergestellten Sinterglaskörper im Vergleich zu denen aus dem herkömmlichen Presseverfahren betrugen 25 % bis 40 % zu 22 % und die Dichten $1,7 \text{ g/cm}^3$ zu 2 g/cm^3 . Im Hinblick auf spätere Einschmelzungen konnten die Differenzen durch Anpassung der Abmessungen der Rohlinge ausgeglichen werden. Beide Herstellungsverfahren haben Formtoleranzen von 1 bis 2 %.

Die durch 3D - Pulverbettdruck hergestellten Sinterglaskörper erfüllen die erforderlichen Qualitätsparameter bei der Verwendung für Glasdurchführungen und entsprechen dem Stand der Technik nach dem Einschmelzen. Abhängig vom jeweiligen Typ Glasdurchführung liegen die Parameter bei der Vakuumdichtheit zwischen 0,1 bis $0,0001 \text{ mPa} \cdot \text{l/s}$, beim Isolationswiderstand zwischen 106Ω bis 109Ω (bei 500 V/1000 V), bei der Druckbelastung bis 40 MPa und bei der Spannungsfestigkeit bei 2,7 kV (bei 20 mA).

Ausgehend von diesen Ergebnissen konnte eine stabile Prozesskette (s. Bild 5.1) für die Fertigung von Glasdurchführungen mit generativ gefertigten Rohlingen für Sinterglaskörper abgeleitet werden. Diese besteht aus:

1. Erzeugung des 3D - Datensatzes (*.stl - Datei)
2. Glaspulveraufbereitung
3. 3D - Druck der Rohlinge für Sinterglaskörper (SGK)
4. Nachbearbeitung der Rohlinge
5. Entbinder - und Sinterprozess
6. Montieren der Sinterglaskörper (SGK) zu Glasdurchführungen (GDF)
7. Einsmelzen der Glasdurchführungen (GDF)
8. Funktionsprüfungen der Glasdurchführungen (GDF)

Für die Weiterentwicklung des Verfahrens von generativ hergestellten Rohlingen für Sinterglaskörper durch 3D - Druck wird die Fertigung von komplizierteren Geometrien wie Stufenkörpern und konischen Formen vorbereitet. Die Trocknungszeit könnte durch Installation einer Infrarotlampe über dem Pulverbett verkürzt werden. Für die notwendige Nachbearbeitung der Rohlinge kann möglicherweise eine automatisierte Technologie eingesetzt werden. Die Verformung dieser Körper während des Entbinder - und Sinterprozesses soll durch geeignete technologische Hilfsmittel weitestgehend vermieden werden. Ein weiterer wichtiger Aspekt für die Entwicklung wäre die Einbettung elektronischer Elemente während des 3D - Druckprozesses. Ebenso denkbar ist der Einsatz von Glaslot - Pulver als Ausgangsstoff und die daraus folgende Anpassung des Bindersystems. Bei einer Veränderung der Flüssigkomponente sollte der Entwicklung des Zetapotentials als Einflussfaktor für die Haftung der Pulverschichten besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden.



Bild 5.1: Prozesskette für die Fertigung von Glasdurchführungen mit generativ hergestellten Rohlingen für Sinterglaskörper durch 3D -Druck

6 Literaturverzeichnis

- [1] E. Altstadt, „Konstruktionsprinzipien, Leistungsgrenzen und Herstellung von Glasdurchführungen,“ in *Vakuumelektronik*, Berlin, Akademie Verlag, 1978, pp. 206-213.
- [2] C. Brinkmann, *Die Isolierstoffe der Elektrotechnik*, Springer Verlag, 1975.
- [3] H. Schaeffer und M. Benz-Zauner, *Glastechnik - Band 4 - Spezialglas*, München: Deutsches Museum, 2009.
- [4] A. Dietzel, „Reaktionen und Haftung zwischen Glas und Metall beim Verschmelzen,“ *Glastechnische Berichte*, pp. 263-268, 24. Jahrgang, Heft 11, 1951.
- [5] W. Weiss, „Benetzungseigenschaften und mechanische Festigkeit bei Glas - Metall - Verschmelzungen,“ *Glastechnische Berichte*, pp. 386 - 392, 29. Jahrgang, Heft 10, 1956.
- [6] I. Donald, *Glass - to-metal - seals*, Sheffield, UK: Society of Glass Technology, 2009.
- [7] A. Zincke, *Technologie der Glasverschmelzungen*, Leipzig: Geest & Portig K.G., 1961.
- [8] H. Schaeffer und A. Langfeld, *Werkstoff Glas*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2013.
- [9] W. Vogel, *Glaschemie*, Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1979.
- [10] H. Salmang, H. Scholze und R. Telle, *Keramik*, Berlin/Heidelberg: Springer Verlag, 2007.
- [11] E. Krause, I. Berger, O. Kröckel und P. Maier, *Technologie der Keramik*, Band 3, Berlin: Verlag für Bauwesen, 1985.
- [12] H. E. Exner, *Grundlagen von Sintervorgängen*, Stuttgart: Gebrüder Bornträger, 1978.
- [13] M. Rahaman, *Sintering of Ceramics*, USA: Boca Raton, CRC Press, 2008.
- [14] A. Gebhardt, *3D-Drucken Grundlagen und Anwendungen des Additive Manufacturing (AM)*, München: Carl Hanser Verlag, 2014.

- [15] U. Berger, A. Hartmann und D. Schmidt, Additive Fertigungsverfahren, Haan-Gruiten: Verlag Europa-Lehrmittel, 2013.
- [16] S. Danjou und P. Koehler, „Ermittlung optimaler Bauteilorientierung zur Verbesserung der Prozessplanung in der CAD/VP-Kette,“ *Forum für Rapid Technology*, 2009 Vol. 6.
- [17] C. Hull, „Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography“. USA Patent Patent US000004575330B1, 19. Dezember 1989.
- [18] P. Jacobs, Rapid Prototyping&Manufacturing - Fundamentals of Stereolithography, Society of Manufacturing Engineers, 1992.
- [19] C. Chua, K. Leong und C. Lim, „Rapid Prototyping: Principles and Applications,“ 2003.
- [20] „Stereolithographie,“ [Online]. Available: <https://kisd.de/~rbaehren/stereolitho.htm>. [Zugriff am 04 2016].
- [21] A. Risse, Fertigungsverfahren der Mechatronik, Feinwerk- und Präzisionsgerätetechnik, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, Springer Fachmedien, 2012.
- [22] tedata. [Online]. Available: <http://www.tedata.com/3252.0.html>. [Zugriff am 2016].
- [23] R. Poprawe, Lasertechnik für die Fertigung, Berlin/Heidelberg: Springer Verlag, 2004.
- [24] C. K. Chua, S. Chou und T. Wong, „A study of the state-of-the-art rapid prototyping technologies,“ Bd. 14, Nr. Nr.2 pp. 146-152, 1998.
- [25] J. Williams, A. Adewunmi, R. Schek, C. Flanagan, P. Krebsbach, S. Feinberg, S. Hollister und S. Das, „Bone tissue engineering using polycaprolactone scaffolds fabricated via selective laser sintering,“ *Biomaterials*, Bd. 26, Nr. Nr. 23, pp. 4817-4827, 2005.
- [26] A. Pfister, Neue Materialsysteme für das dreidimensionale Drucken und das selektive Lasersintern, Freiburg, Dissertation: Freiburger Materialforschungszentrum/A.-Ludwigs-Universität, Freiburg, 2005.
- [27] A. Zocca, C. M. Gomes, E. Bernardo, R. Müller, J. Günster und P. Colombo, „LAS glass–ceramic scaffolds by three-dimensional printing,“ *Journal of the European Ceramic Society*, p. 1525–1533, August Volume 33, Issue 9, 2013.

- [28] „nobitec- Technologien- SLS,“ [Online]. Available: www.nobitec.de. [Zugriff am 24.08.2016].
- [29] S. Klein, S. Simske, C. Parraman, P. Walters, D. Huson und S. Hoskins, „3D Printing of transparent glass,“ HP Labs, techreports/2012/HPL-2012-198.pdf 2012, 2012.
- [30] „micron3dp hat Durchbruch mit-3D-Druck von Glas erzielt,“ [Online]. Available: <http://3druck.com/3d-druckmaterialien/>. [Zugriff am Januar 2016].
- [31] „MIT Studenten entwickeln Technik zum additiven Fertigen von Glas,“ August 2015. [Online]. Available: <http://3druck.com/drucker-und-produkte/>. [Zugriff am 4. Januar 2016].
- [32] E. Sachs, J.S.Haggerty, M. Cima und P. Williams, „Three-dimensional printing techniques“. USA Patent 5204055, 1993.
- [33] T. Alexandre, Solid freeform fabrication of porous ceramic parts from ceramic powders and preceramic polymers - Dissertation, Universität EPFL Lausanne, 2007.
- [34] C. Kottlorz, Pulverentwicklung für das Rapid Manufacturing mit dem 3D-Druck-Verfahren, Dissertation am Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit und der TU Darmstadt, 2013.
- [35] „Mechanical Engineering Department on the University of Washington, Open 3D Printing Forum, <http://open3dp.me.washington.edu/about-2/> 2009,“ 2009. [Online]. [Zugriff am 7. August 2014].
- [36] W. Jia, G. Y. Lau, W. Huang, C. Zhang, A. P. Tomsia und Q. Fu, „Bioactive Glass for Large Bone Repair,“ *Advanced Healthcare Materials*, pp. 2842-2848, 19.11.2015.
- [37] U. Deisinger, Synthetisches Knochenersatzmaterial , Herstellung, materialwissenschaftliche Charakterisierung und biologisches Verhalten von Calciumphosphatbasierten Keramiken, Berlin: Mensch-und-Buch-Verlag, 2009.
- [38] V. Mourino und A. R. Boccaccini, „Bone tissue engineering therapeutics: controlled drug delivery in three-dimensional scaffolds,“ *Journal Royal Society Interface*, pp. 209-227, 7.2010.
- [39] J. Jones und A. Clare, Bio - Glasses - An Introduction, West Sussex, UK: John Wiley and Sons, 2012.

- [40] R. Gmeiner, U. Deisinger, J. Schönherr, B. Lechner, R. Detsch, A. R. Boccaccini und J. Stampfl, „Additive Manufacturing of Bioactive Glasses and Silicate Bioceramics,“ *Journal of Ceramic Science and Technology*, pp. 75-86, 2015 Vol. 6 No. 2.
- [41] M. Klarner, 3D-Pulverdruck von Calciumphosphat-Keramiken mit polymeren und anorganischen Bindersystemen, Würzburg: Dissertation, Medizinische Fakultät, Julius-Maximilian-Universität, 2009.
- [42] R. Melcher, Rapid Prototyping von Keramiken durch 3D-Drucken, Erlangen-Nürnberg: Dissertation, Technische Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität, 2009.
- [43] S. Spath, Einfluss der Partikelgröße von Granulaten auf deren Verarbeitung im 3D-Druck-Verfahren und die Beschaffenheit von 3D-gedruckten Implantatkeramiken, Universität Rostock: Dissertation, Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik, 2014.
- [44] „Rapid Prototyping mit Glas,“ 2009. [Online]. Available: <http://www.golem.de/0909/70073.htl>. [Zugriff am 2 04 2014].
- [45] W. Hinz, Silikate-Grundlagen der Silikatwissenschaft und Silikattechnik, Berlin: Verlag für Bauwesen, 1970.
- [46] G. Nölle, Technik der Glasherstellung, Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1982.
- [47] W. Vogel, Struktur und Kristallisation der Gläser, Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1971.
- [48] K. H. Bauer, K. Frömming und C. Führer, Pharmazeutische Technologie, Stuttgart : G. Fischer Verlag, 1997.
- [49] M. Stieß, Mechanische Verfahrenstechnik 1, Berlin,Heidelberg: Springer-Verlag, 1995.
- [50] I. Kellner, Materialsysteme für das pulverbasierte 3D-Drucken, Dissertation TU München, Fakultät Maschinenwesen, 2012.
- [51] U. Arndt und H.Hausner, „Synthese und Charakterisierung keramischer Sinterpulver- Abschlussbericht,“ BMFT-Forschungsvorhaben, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe TU Berlin, 1990.
- [52] P. Matje, H. K. Schmidt, A. Lipp und R. Nass, „Charakterisierung und Aufbereitung von keramischen Pulvern,“ Saarländische Universitäts- und Landesbibliothek, IMN Leibnitz Institut für Neue Materialien, 2010.

- [53] F. Dogan, „Synthese, Charakteristik und Sinterverhalten oxidischer Keramikpulver - Dissertation,“ TU Berlin, Fachbereich Werkstoffwissenschaften, 1989.
- [54] H. Schmidt und R. Naß, „Oberflächenchemie und Verarbeitung feiner keramischer Pulver - Fortschrittsbericht,“ Deutsche Keramische Gesellschaft, Saarbrücken, 1993.
- [55] W. Müller, Mechanische Verfahrenstechnik und ihre Gesetzmäßigkeiten, München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2014.
- [56] C. Keck, „Laserdiffraktometrie,“ *Moderne Pharmazeutische Technologie*, pp. 50-56, 3.1 2009.
- [57] M. Stieß, Partikeltechnologie, Berlin: Springer-Verlag, 2009.
- [58] H. Hansch, Ein Beitrag zur Beherrschung des Läppprozesses am Beispiel des Planläppens metallischer Werkstücke, TU Ilmenau: Dissertation, 1981.
- [59] D. Shanefield, Organic additives and ceramic processing, Boston: Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [60] D. Schulze, Powders and Bulk Solids: Behavior, Characterization, Storage and Flow, Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2007.
- [61] W. Kollenberg, Technische Keramik: Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik, Essen: Vulkan-Verlag, 2004.
- [62] C. Ader, Untersuchungen zum Lasersintern keramischer Suspensionen, Aachen: Fraunhofer-Institut für Produktionstechnologie, Dissertation, 2006.
- [63] M. Powell, „Computer-simulated random packing of spheres,“ *Powder Technology*, pp. 45-52, 1980 Bd. 25.
- [64] T. Gerloff, R. Pierkes und W. Brameshuber, „Modelle zur Packungsdichte im Feinkornbereich,“ RWTH; Institut für Bauforschung, Kurzbericht, Aachen, 2005.
- [65] J. Macht und P. Nischer, „Mehlkornoptimierung-Notwendigkeit und Möglichkeiten zur Ermittlung der Korneigenschaften,“ *BFT*, 4 2006.
- [66] E. K. Fischböck und P. Nischer, „Kornzusammensetzung des Mehlkorns,“ *zement + beton*, pp. 20-25, 5 2009.
- [67] W. Fuller und S. Thompson, „The laws of proportioning concrete,“ *American Society of Civil Engineers*, <http://cedb.asce.org/CEDBsearch/record.jsp?dockkey=268227>, pp. 67-143, Vol. LIX, Issue 2, 1907.

- [68] A. H. M. Andreasen, „Über die Beziehung zwischen Kornabstufung und Zwischenraum in Produkten aus losen Körnern,“ *Kolloid-Zeitschrift*: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF01422986>, pp. 217-228, 1930 Bd. 50 Nr. 3.
- [69] C. C. Furnas, „The relations between specific volume, voids and size composition in systems of broken solids of mixed sizes,“ *Bureau Of Mines Report of Investigations*, <http://library.ohio-state.edu/search/o76968093>, 1928 Bd. 2894.
- [70] F. Schwanda, „Über den Bestwert der Kornzusammensetzung von Betonzuschlagstoffen,“ *Der Bauingenieur*; <http://www.worldcat.org/title/ueber-den-bestwert-der-kornzusammensetzung-von-betonzuschlagstoffen/oclc/637129018>, pp. 41-46, 31 1956.
- [71] D. Dinger, „Particle Calculations for Ceramists,“ Dinger Ceramic Consulting Services, 2001.
- [72] D. Dinger, *Characterization Techniques for Ceramists*, Kearney, USA: Morris Publishing, 2005.
- [73] C. Vogt, *Influence of ultrafine particles on concrete properties and application to concrete mix design*, Stockholm, Sweden: School of Architecture and the Built Environment, Division of Concrete Structures, Royal Institute of Technology, Dissertation, 2012.
- [74] D. Dinger und J. Funk, „Particle Packing Part 1 to 5,“ *Interceram*; <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=4075575>, Vol.41 no.1,2,3; Vol.42 no.3; Vol.43 no.2 1992,1993,1994.
- [75] D. Dinger, „Particle Packing and Pore Size Distributions,“ *Ceramic Processing E-zine*; <http://www.dingerceramics.com/CeramicProcessingE-zine/CPEBackIssues/Vol1Num9.htm>, 1/9 2003.
- [76] W. Walker, „Persistence of Granular Structure during Compaction Processes,“ *Kona 21*; https://www.jstage.jst.go.jp/article/kona/21/0/21_2003016/_article, pp. 133-142, 2003.
- [77] W. Schatt und H. Worch, *Werkstoffwissenschaft*, Weinheim: Wiley-VCH-Verlag, 2003.

- [78] F. Podczek und M. Sharma, „The influence of particle size and shape of components of binary powder mixtures on the maximum volume reduction due to packing,“ *International Journal of Pharmaceutics*; <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378517395044205>, pp. 41-47, 137, Nr. 1, 1996.
- [79] F. Zok, F. Lange und J. Porter, „Packing density of composite powder mixtures,“ *Journal of the American Ceramic Society*; <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07803.x/full>, pp. 1880-1885, Bd. 74, Nr. 8 1991.
- [80] K. Lochmann, Dichteoptimierung und Strukturanalyse von Hartkugelpackungen, Freiberg: TU, Dissertation, 2009.
- [81] D. J. Cumberland und R. J. Crawford, Handbook of powder technology, Amsterdam, Niederlande: Elsevier, 1987.
- [82] P. Boch und J. C. Nièpce, Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications, Hoboken, USA: John Wiley & Sons, 2010.
- [83] R. K. McGeary:, „Mechanical packing of spherical particles,“ *Journal of The American Ceramic Society*; <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1961.tb13716.x/full>, pp. 513-522, Bd. 44, Nr. 10 1961.
- [84] E. Santiso und E. A. Müller, „Dense packing of binary and polydisperse hard spheres,“ *Molecular Physics*, pp. 2461-2469, 100 Nr. 15 2002.
- [85] T. Stovall, F. d. Larrard und M. Buil, „Linear packing density model of grain mixtures,“ *Powder Technology*; <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032591086800584>, pp. 1-12, 48 Nr.1 1986.
- [86] D. J. Cumberland und R. J. Crawford, „The Packing of Particles,“ *Elsevier Science*, 1987.
- [87] R. P. Dias, J. A. Teixeira, M. G. Mota und A. Yelshin, „Particulate binary mixtures: Dependence of packing porosity on particle size ratio,“ *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 7912-7919, 43, Nr. 24 2004.
- [88] B. Alm, Keramische Massen für den Niederdruckspritzguss, Dissertation, Freiburg, Breisgau: Fakultät für Angewandte Wissenschaften der Albert-Ludwig-Universität, 2004.

- [89] C. Geisenhanslüke, Einfluss der Granulometrie von Feinstoffen auf die Rheologie von Feinstoffleimen, Kassel: Kassel University Press, Dissertation, 2008.
- [90] J. Rodriguez, C. Allibert und J. Chaix, „A computer method for random packing of spheres of unequal size,“ *Powder Technology*; <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032591086800043>, pp. 25-33, 47 Nr.1 1986.
- [91] T. Reschke, Der Einfluss der Granulometrie der Feinstoffe auf die Gefügeentwicklung und die Festigkeit von Beton, Schriftenreihe der Zementindustrie, 2001_62.
- [92] H. J. Herrmann, R. M. Baram und M. Wackenhut, „Searching for the perfect packing,“ *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*; <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437103006940>, pp. 77-82, 330, Nr. 1 2003.
- [93] A. Santomaso, P. Lazzaro und P. Canu, „Powder flowability and density ratios: the impact of granules packing,“ *Chemical Engineering Science*; <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250903001374>, pp. 2857-2874, 58 Nr.13 2003.
- [94] E. Teunou, J. Fitzpatrick und E. Synnott, „Characterisation of food powder flowability,“ *Journal of Food Engineering*; <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026087749800140X>, pp. 31-37, 39 Nr.1 1999.
- [95] A. J. Forsyth, S. Hutton und M. Rhodes, „Effect of cohesive interparticle force on the flow characteristics of granular material,“ *Powder Technology*; <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591002000463>, pp. 150-154, Vol. 126, 2 2002.
- [96] Q. Li, V. Rudolph, B. Weigl und A. Earl, „Interparticle van der Waals force in powder flowability and compactibility,“ *International Journal of Pharmaceutics*; <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517304002820>, pp. 77-93, 80, Nr. 1-2 2004.
- [97] M. Lanzetta und E. Sachs, „Improved surface finish in 3D printing using bimodal powder distribution,“ *Rapid Prototyping Journal*, pp. 157 - 166, Vol. 9 Iss: 3, 2003.

- [98] A. Butscher, M. Bohner, R. Roth, A. Ernstberger, R. Heuberger, N. Doebelin, P. von Rohr und R. Müller, „Printability of calcium phosphate powders for three-dimensional printing of tissue engineering scaffolds,“ *Acta Biomaterialia*; <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1742706111003801>, pp. 373-385, 8 Nr.1 2012.
- [99] E. Abdullah und D. Geldart, „The use of bulk density measurements as flowability indicators,“ *Powder Technology*, pp. 151-165, 102 1999.
- [100] D. Schulze, *Pulver und Schüttgüter - Fließeigenschaften und Handhabung*, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2009.
- [101] J. Staniforth, „Powder flow,“ in *Pharmaceutics - the Science of Dosage Form Design*, London, 2nd ed. (Ed. M. E. Aulton), Churchill Livingstone, 2002, 1996, pp. 207-208..
- [102] J. Prescott und R. Barnum, „On Powder Flowability,“ *Pharmaceutical technology- powderbulk.com*, 2000.
- [103] V. Ganesan, K. A. Rosentrater und K. Muthukumarappan, „Flowability and handling characteristics of bulk solids and powders – a review with implications for DDGS,“ *Biosystems Engineering*, pp. 425-435, 101 2008.
- [104] M. Achor, Evaluation of modified starches and mucilage dispersions, Ahmadu Bello University, Zaria, Nigeria, Dissertation: Department of Pharmaceutics and pharmaceutical Microbiology, Faculty of Pharmaceutical Sciences, 2014.
- [105] R. Kasiram und A. Raj, „Influence of fluidity and Hausner’s ratio in the process behaviour of P/M of Al -% wt Cu Composite,“ *Innovative Systems Design and Engineering*, 2 Nr. 7 2011.
- [106] DIN EN 725-9: Hochleistungskeramik - Prüfverfahren für keramische Pulver - Teil 9: Bestimmung der Schüttdichte.
- [107] DIN EN 725-8, Hochleistungskeramik - Prüfverfahren für keramische Pulver - Teil 8: Bestimmung der geklopften Schüttdichte.
- [108] DIN EN ISO 787-11: Allgemeine Prüfverfahren für Pigmente und Füllstoffe Teil 11 : Bestimmung des Stampfvolumens und der Stampfdichte.
- [109] H. Schubert, „Properties of particles and particulate food systems,“ *Journal of Food Engineering*, pp. 1-32, 6, 197 1987.
- [110] A. J. Forsyth, S. R. Hutton, C. F. Osborne und J. Rhodes, „Effects of interparticle force on the packing of spherical granular material,“ *Physical Review Letters*, 87 Nr. 24 2001.

- [111] H. C. Hamaker, „Van der Waals attraction between spherical particles,“ *Physica IV*, pp. 1058-1072, 10 1937.
- [112] M. Scheel, R. Seemann, M. Brinkmann, M. D. Michiel, A. Sheppard, B. Breidenbach und S. Herminghaus, „Morphological clues to wet granular pile stability; <http://www.nature.com/nmat/journal/v7/n3/full/nmat2117.html>,“ *Nature Materials*; , pp. 189-193, 7 2008.
- [113] N. Mitarai und F. Nori, „Wet granular materials,“ *Advances in Physics*, pp. 1-45, 55, Nr.1-2 2006.
- [114] Z. Fournier, D. Geromichalos, S. Herminghaus, M. Kohonen, F. Mugele, M. Scheel, M. Schulz, B. Schulz, C. Schier, R. Seemann und A. Skudelny, „Mechanical properties of wet granular materials,“ *Journal of Physics: Condensed Matter*; <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/17/9/013/meta>, pp. 477-502, 17 Nr. 9 2005.
- [115] S. Herminghaus:, „Dynamics of wet granular matter,“ *Advances in Physics*; <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018730500167855>, 54 Nr. 3 2005.
- [116] M. Vaezi und C. Chua, „Effect of layer thickness and binder saturation level parameters on 3D printing process,“ *International Journal of Advantage Manufacturing Technologies*, pp. 53: 275-284, 2011.
- [117] Täufel, Ternes, Tunger und Zobel, *Lebensmittellexikon A-K*, Hamburg: Behr's Verlag, 1993.
- [118] H. Christen, *Grundlagen der organischen Chemie*, Aaran: Verlag Sauerländer, 1972.
- [119] G. Frerichs, G. Arends und H. Zornig, *Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis*, Berlin: Springer Verlag, 1938.
- [120] W. H. Uhlend, *Handbuch für den praktischen Maschinenbaukonstrukteur*, Band 3, Leipzig: Baumgärtner, 1883.
- [121] M. Achor, A. Oyi und A. Isah, „Tableting properties of acid modified cassava starch dehydrated in alcohol,“ *Continental Journal Pharmaceutical Sciences*, pp. 51-55, 4 2010.
- [122] „Caramelization - Food-Info,“ [Online]. Available: food-info.net. [Zugriff am 17 08 2016].
- [123] H. Belitz, W. Grosch und P.Schieberle, *Food Chemistry*, Berlin: Springer, 2009.

- [124] S. Ebel und H. J. Roth, Lexikon der Pharmazie, Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1987.
- [125] A. Gossauer, Struktur und Reaktivität der Biomoleküle, Zürich: Verlag Helvetica Chimica Acta, 2006.
- [126] R. Mattisek, G. Steiner und M. Fischer, Lebensmittelanalytik, Berlin: Springer, 2010.
- [127] „GESTIS-Stoffdatenbank,“ [Online]. Available: <http://www.dguv.de/ifa/GESTIS/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp>. [Zugriff am 04 03 2016].
- [128] J. Falbe und M. Regitz, Römpf Lexikon Chemie, Stuttgart: G. Thieme, 1996-1999.
- [129] „Infoblatt zu NMP,“ Bundesamt für Gesundheit, Bern, 2013.
- [130] W. Reppe, „Vinylisierung,“ *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, pp. 81-138, 601 1956.
- [131] W. Reppe, „Äthinylierung VI,“ *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, pp. 158-224, 596 1955.
- [132] F. Fischer und S. Bauer, „Polyvinylpyrrolidon,“ *Chemie unserer Zeit*, pp. 376-383, 43 2009.
- [133] „BASF Chemiekalidatenbank,“ [Online]. Available: <http://www.intermediates.basf.com/chemicals/web/de>. [Zugriff am 04 03 2016].
- [134] „Particle Metrix,“ [Online]. Available: <https://www.particle-metrix.de/technologien/partikelladung/artikel-partikelladung/zetapotential-bestimmung-mit-hilfe-der-elektrophorese-methode.html>. [Zugriff am 09 01 2016].
- [135] F. Becker und A. Hajduk, „Innovative Wärmebehandlung von Keramik mit „low-O₂“-Technologie,“ *Keramische Zeitschrift*, pp. 420-425, 06 2008.
- [136] P. Calvert und M. Cima, „Theoretical Models for Binder Burnout,“ *Journal American Ceramic Society*, pp. 575-579, 73 (3) 1990.
- [137] J. Lewis und M.A. Galler, „Computer Simulations of Binder Removal from 2-D and 3-D Model Particulate Bodies,“ *Journal American Ceramic Society*, pp. 1377-1388, 79 (5) 1996.
- [138] H. Schmidt, „Die Rolle spezieller organischer Komponenten bei der Sol-Gel-Synthese und der Verarbeitung feiner und ultrafeiner keramischer Pulver,“ Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 1993.

- [139] T. Ozawa, „A new method of analyzing thermogravimetric data,“ *Bulletin Chemical Society Japan*, pp. 1881-1885, 11 1965.
- [140] J. Opfermann, „Kinetic analysis using multivariate non-linear regression – I. Basic concepts,“ *Journal of thermal analysis and calorimetry*, pp. 641-651, 60 2000.
- [141] T. Hövetborn, Synthese, Charakterisierung und thermischer Abbau von Copolymeren, Aachen: Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, Dissertation, 2001.
- [142] J. Opfermann, J. Blumm und W. Emmerich, „Simulation of the sintering behavior of a ceramic green body using advanced thermokinetic analysis,“ *Thermochimica acta*; <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603198003451>, pp. 213-220, 318 1998.
- [143] Netzsch (Hrsg.), *Ein Software-Modul zur kinetischen Analyse von thermoanalytischen Messungen unter Verwendung der multivariaten nichtlinearen Regression*, Selb: Netzsch-Gerätebau GmbH., 2002.
- [144] H. J. Flammersheim und J. Opfermann, „Formal kinetic evaluation of reactions with partial diffusion control,“ *Thermochimica acta*; <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603199001628>, pp. 141-148, 377 1999.
- [145] M. Meindl, Beitrag zur Entwicklung generativer Fertigungsverfahren für das Rapid Manufacturing, München: Fakultät für Maschinenwesen der Technischen Universität München, Dissertation, 2014.
- [146] A. Kannenberg, Einfluss von Partikelgröße und Bindersystem von Glaspulvern auf ihre Verarbeitbarkeit bei der werkzeugfreien Herstellung von Sinterglaskörpern für Glasdurchführungen, Masterarbeit TU Ilmenau, FG ANW - in Vorbereitung, 2016.
- [147] J. Opfermann, E. Kaisersberger und H. J. Flammersheim, „Model-free analysis of thermoanalytical data - advantages and limitations,“ *Thermochimica Acta*; <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603102001697>, pp. 119-127, 391 2002.
- [148] J. Sewry und M. Brown, „Model-free kinetic analysis?,“ *thermochimica acta*, pp. 217-225, 20 02 2002.

- [149] H. Friedman, „Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic,“ *Journal of Polymer Science*, pp. 183-195, 1964, Vol. 6, Issue 1.
- [150] W. Große-Bley, „Lecksuche,“ DGZfP-Jahrestagung, Köln, 2003.
- [151] H. Rottländer, W. Umrath und G. Voss, „Grundlagen der Lecksuch-Technik,“ Oerlikon Leybold Vacuum GmbH, Köln, 2014.
- [152] H. Hoffmann, J. Spindler und H. Fischer, *Werkstoffe in der Elektrotechnik*, München: Carl Hanser Verlag, 2013.
- [153] A. Wällisch, *Untersuchungen zur Beständigkeit von Glasfasern in Hochleistungsbetonen-Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, Technische Fakultät, 2006.
- [154] D. Vollenschaar und R. Wendehorst, *Baustoffkunde*, Wiesbaden: Teubner, 2006.
- [155] H. Schaeffer, R. Langfeld und M. Benz-Zauner, *Glastechnik - Band 1 - Werkstoff Glas*, München: Deutsches Museum, 2012.
- [156] „vycor,“ [Online]. Available: corning.com. [Zugriff am 24.08.2016].
- [157] „Duran Group,“ [Online]. Available: <http://www.duran-group.com/de/ueber-duran/duran-eigenschaften.html>. [Zugriff am 25.08.2016].

7 Abbildungsverzeichnis

Bild 1.1:	CAD Modell, Sinterglaskörper und Glasdurchführung (Durchmesser 30 mm)	14
Bild 2.1:	Aufbau einer Glasdurchführung, Durchmesser 20 mm	16
Bild 2.2:	Querschliff einer angepassten Glasdurchführung mit Meniskenbildung des Glaskörpers	17
Bild 2.3:	Chemische Bindungsmechanismen bei der Glas - Metall - Verschmelzung; a) Monolage, b) Metalloxid - Übergangsschicht (nach [6])	19
Bild 2.4:	Glasdurchführungen von IL Metronic Sensortechnik	20
Bild 2.5:	links: Herstellung von Rohlingen durch Pressen, rechts: notwendige Werkzeuge für den Pressvorgang: Ober - und Unterstempel für Spezial - Rohlinge (IL Metronic Sensortechnik).....	21
Bild 2.6:	links: Sinterglaskörper durch Pressvorgang bei IL Metronic Sensortechnik hergestellt, rechts: Auftragsfertigung bei Electroglass, Mammoth, USA.....	22
Bild 2.7:	REM – Aufnahme eines abgebrochenen Sinterhalses (Material: Wolfram) [10]	24
Bild 2.8:	Sinterhalsbildung bei Kupferkugeln; links: Korngrenzen; Mitte: unsymmetrische Halskrümmung; rechts: Verkippen und durch Porenkapillare unterbrochene Korngrenze [12]	24
Bild 2.9:	Sinterhalsausbildung und Schwindung an Kugelmodellen bei verschiedenen Stofftransportmechanismen [11]	27
Bild 2.10:	Glassinterung; links: Borosilicatglaspulver auf Pt - Unterlage, rechts: Filterfritte aus klassiertem Borosilicatglaspulver [11]	28
Bild 2.11:	Generative Fertigungsverfahren [14].....	29
Bild 2.12:	Prinzip der Schichtbauweise: Konturierte Schichten (links), 3D - Objekt erzeugt durch versetzte Schichten (rechts) [16]	31
Bild 2.13:	Generative Herstellungsverfahren: Prozesskette [14].....	32
Bild 2.14:	Ergebnis der Laser - Stereolithografie; dünnwandig [20], ca. 10 cm x 15 cm	37
Bild 2.15:	Aufbau und Funktionsprinzip der Stereolithographie (nach [22]).....	38

Bild 2.16:	Selektives Lasersintern, SLS [28], Material: Polyamid; ca. 20 cm x 10 cm	40
Bild 2.17:	3D - Druck von geschmolzenem Borosilicatglas [30]	42
Bild 2.18:	Anlage und Resultat der generativen Fertigung von Glas am MIT (Massachusetts Institut of Technology) [31, 30].....	42
Bild 2.19:	Prinzip des 3D - Drucks	44
Bild 2.20:	links: 3D - gedrucktes Modell für einen Sinterglaskörper, rechts: Maschinenteil Kugelkopf (Material: Gipskeramik).....	45
Bild 2.21:	Aufrakeln einer Pulverschicht: a) optimales Fließen; eingeschränktes Fließen wegen b) unrunder, c) zu großer und d) zu kleiner Pulverkörner [34].....	45
Bild 2.22:	Aufbau einer Pulverlage aus gleich großen Kugeln und aus bi- und trimodal verteilten Korngrößen [34] (DL: Durchmesser großer Körner, DM: Durchmesser mittelgroßer Körner, DS: Durchmesser kleiner Körner	46
Bild 2.23:	Porosität in Abhängigkeit vom Dextringehalt im grünen und gesinterten Zustand sowie aus der Granulatlagergrößenverteilung berechnet nach Dinger und Funk [42] (Standardabweichungen im Bereich der Messpunkte)	47
Bild 2.24:	Strukturentstehung beim Druckvorgang von Al_2O_3 - Pulver, Schichtdicke 100 μm , Bindersättigung 0,35 g/cm ³ [42]; A) einlagige Schicht, B) zweilagige Schicht.....	48
Bild 2.25:	Allgemeine generative Prozesskette [14].....	50
Bild 2.26:	Triangulation; Prinzip (a) und Auswirkung unterschiedlicher Dreiecksgrößen (b) auf einer Kugel (oben) und auf einem technischen Teil (unten) [14]	51
Bild 3.1:	Phasendiagramm des Dreistoffsystems $Na_2O - CaO - SiO_2$ (Masse %) [45]	54
Bild 3.2:	Phasendiagramm des Dreistoffsystems $SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O$ (Masse %); [45].....	56
Bild 3.3:	Stereomikroskopische Aufnahmen: Barium - Alkalisilicatglas (GP1, links) und Barium - Alkaliborosilicatglas (GP3, rechts).....	58
Bild 3.4:	AFM -Aufnahme des Oberflächenkontrastes eines Glaspulverpartikels des Glaspulvers GP1	59
Bild 3.5:	Korngrößenverteilung des Alkaliborosilicatglaspulvers (GP3) mit Laserdiffraktometrie.....	61

Bild 3.6:	Korngrößenverteilung des Alkali -Borosilicatglaspulvers in der Darstellung mit „PicEdCora“ als Normalverteilung.....	62
Bild 3.7:	Schematische Ermittlung der Summenkurve (rot) aus der Normalverteilung (blau).....	63
Bild 3.8:	Kontaktwinkel einer Flüssigkeit auf einer ebenen Oberfläche	65
Bild 3.9:	Die drei Elementarzellen des kubischen Kristallsystems: a) kubisch flächenzentriert kfz; b) kubisch raumzentriert krz; c) kubisch primitiv kp	70
Bild 3.10:	Anordnungen verschiedener Kugelpackungen (v.l.n.r. kp, krz, kfz, hex) [43]	70
Bild 3.11:	Volumenverhältnis und Packungsdichte (nach [43])	72
Bild 3.12:	Bimodale Packungen, links: $R=7$; rechts: $R > 7$	73
Bild 3.13:	Packungsdichte in Abhängigkeit vom Durchmesser Verhältnis R (D_{gr}/D_{kl}) nach [86].....	73
Bild 3.14:	Theoretische Betrachtung der Packungsdichte bimodaler Packungen in Abhängigkeit vom Volumenanteil der großen Fraktion [78]	76
Bild 3.15:	Schlupf -, Füll - und Sperrkorn.....	77
Bild 3.16:	Schüttgutfestigkeit σ_c in Abhängigkeit von der Verfestigungsspannung σ_1 ; Bereiche unterschiedlicher Fließfähigkeit (nach [100])	81
Bild 3.17:	Vorrichtung zur Bestimmung von Schütt - und Rütteldichte.....	83
Bild 3.18:	Schüttguteigenschaften in Abhängigkeit der Partikelgröße [109].....	85
Bild 3.19:	Kapillarbrücke zwischen zwei kugelförmigen Partikeln [43]	86
Bild 3.20:	Anzahl der Kapillarbrücken in Abhängigkeit des Flüssigkeitsgehaltes unter Idealbedingungen, nach [114].....	90
Bild 3.21:	Dextrin mit Dispergator (Maßstab: 1mm = 60 μ m):	92
Bild 3.22:	TG -Analyse von Dextrin bei einer Heizrate von 30 K/min	93
Bild 3.23:	α - Glucose (oben) und β -Glucose (unten), verschiedene Projektionsarten [118]	95
Bild 3.24:	D -Maltose (α -Anomer) [118].....	96
Bild 3.25:	Amylose (oben) und Amylopektin (unten, nach [118])	97
Bild 3.26:	Mutarotation von D -Glucose -Molekülen (nach [125] [126])	99
Bild 3.27:	Inversion eines Disaccharids (nach [123]).....	100
Bild 3.28:	TG -Analyse von 2 -Py (1 Vol. % in wässriger Lösung).....	101
Bild 3.29:	Synthese von PVP mit Zwischenprodukt 2 -Py [132]	102

Bild 3.30:	Zetapotential (ζ) und pH - Wert [134]	104
Bild 3.31:	Schematische Darstellung der Herstellung von Sinterglaskörpern und deren Einschmelzen zu Glasdurchführungen	105
Bild 3.32:	Schematische Darstellung der Pulveraufbereitung.....	107
Bild 3.33:	Siebvorrichtung zur Abtrennung der feineren Korngrößen - Fraktionen.....	108
Bild 3.34:	verwendeter Z -Printer 310	109
Bild 3.35:	Darstellung der virtuellen Bauplattform beim Druck von Lochzylindern mit 4 (Durchmesser $d = 7,5$ mm; Höhe $h = 5$ mm; Tunneldurchmesser $d_T = 1$ mm).....	109
Bild 3.36:	Ofenraum mit den Abmessungen 35 cm x 35 cm x 50 cm.....	113
Bild 3.37:	Entbinder - und Sinterregime GP1 -4 und Veränderungen am Beispiel von Rohlingen aus GP1	116
Bild 3.38:	Vorgehensweise zur thermischen Analyse und Modellierung [145]	120
Bild 3.39:	TG -Analyse für das Ausbrennen von Dextrin, Heizrate 10 K/min	121
Bild 3.40:	Friedman -Analyse der Messungen bei unterschiedlichen Heizraten mit Darstellung der Isoumsatzgeraden (rot: 30 K/min; blau: 10 K/min; schwarz: Isoumsatzgeraden) - „Friedman -Plot“	123
Bild 3.41:	Friedman -Analyse – Entwicklung der Aktivierungsenergie E und des Frequenzfaktors A über dem Masseverlust (Fract. Mass Loss) - „Energieplot“ mit Kennzeichnung der Maxima.....	124
Bild 3.42:	Gewähltes Reaktionsschema von Glucose für die Umsetzung von Dextrin	125
Bild 3.43:	Kinetisches Modell für das Ausbrennen von Dextrin als Ergebnis der nichtlinearen Regression.....	126
Bild 3.44:	Für den Einschmelzprozess montierte Graphitform mit Sinterglaskörpern der Maße $d = 17$ mm; $h = 5$ mm; $d_T = 2$ mm	128
Bild 3.45:	Quarzrohröfen bei IL Metronic.....	128
Bild 3.46:	Helium -Massenspektrometer: PHOENIXL 300 und Prinzipskizze [152].....	129
Bild 3.47:	Arbeitsprinzip eines Leckdetektors mit Massenspektrometer (MS) (nach [152])	130
Bild 3.48:	Schaltbild für die Bestimmung des Oberflächenwiderstandes (R_{iso}) [153].....	131
Bild 3.49:	Druckprüfeinrichtung und Prinzipskizze.....	132

Bild 4.1:	Gegenüberstellung der Korngrößenverteilungen aus Laserdiffraktometrie (links) und optischer Methode (rechts)	136
Bild 4.2:	GP3 ohne FA (links) und mit 10 % FA (rechts).....	137
Bild 4.3:	Korngrößenverteilung GP1 mit FA 0 -30 %	138
Bild 4.4:	Korngrößenverteilung GP2 mit FA 0 -40 %	139
Bild 4.5:	Korngrößenverteilung GP3 mit FA 0 -20 %	140
Bild 4.6:	Schüttdichten und Feinanteile	145
Bild 4.7:	Schüttdichten und Glaspulver mit Kennzeichnung der Bestwerte	146
Bild 4.8:	Stampfdichten und Glaspulver mit Kennzeichnung der Bestwerte.....	147
Bild 4.9:	Hausner Ratio der Glaspulver	150
Bild 4.10:	Carr's Index der Glaspulver	151
Bild 4.11:	Packungsdichten der Glaspulver	153
Bild 4.12:	Benetzung durch einen Bindertropfen ($d = 5\text{mm}$) im Pulverbett, 5 s nach dem Auftropfen	154
Bild 4.13:	Summenkurven GP1 mit berechneter Dinger -Funk - Optimierung	157
Bild 4.14:	Summenkurven GP2 mit berechneter Dinger -Funk - Optimierung	158
Bild 4.15:	Summenkurven GP1a mit Dinger -Funk - Optimierung	158
Bild 4.16:	Summenkurven GP3 mit Dinger -Funk - Optimierung	159
Bild 4.17:	Summenkurve GP3_20_O -GA im Vergleich	161
Bild 4.18:	Vergleich des Einflusses der Pulveroptimierungen auf kompakte Rohlinge; links GP3_20_O_GA, rechts: GP1a_30_O [mm]	163
Bild 4.19:	Radial - und Axialschwindung von Sinterglaskörpern mit 4 und 7 Tunneln.....	165
Bild 4.20:	Gesamtschwindung von Sinterglaskörpern mit 101, 7 und 37 Tunneln.....	166
Bild 4.21:	Schwindungen von Sinterglaskörpern in Abhängigkeit vom Feinanteil der Glaspulver	167
Bild 4.22:	Packungsdichte der Ausgangsglaspulver GP und Schwindung der Sinterglaskörper SGK.....	168
Bild 4.23:	Optimierter Temperaturverlauf für den Entbinder - und Sinterprozess und simulierter Masseverlust über der Zeit [146]	170
Bild 4.24:	Optimierte Temperaturführung des Entbinder - und Sinterprozesses	171
Bild 4.25:	Sinterglaskörper ($d = 21\text{ mm}$) aus bestehendem (links) und optimiertem (rechts) Temperaturprogramm	172

Bild 4.26:	Oberflächen der Sinterglaskörper nach bestehendem (links) und nach optimiertem (rechts) Temperaturprogramm	173
Bild 4.27:	Gesamtporositäten der Sinterglaskörper und Feinanteil der Ausgangsglaspulver	175
Bild 4.28:	Offene Porositäten der Sinterglaskörper und Feinanteil der Ausgangsglaspulver	176
Bild 4.29:	Querschliff Sinterglaskörper aus GP1_10, Porosität 44 %, REM – Aufnahme	177
Bild 4.30:	Querschliff Sinterglaskörper aus GP2_30, Porosität 32 %, REM – Aufnahme	177
Bild 4.31:	Querschliff gepresster Sinterglaskörper aus GP1, REM – Aufnahme	179
Bild 4.32:	Minimal erreichbare Wandstärke 0,8 mm beim 3D -Druck von Glaspulver; Maßstab: [mm]	180
Bild 4.33:	Minimaler Tunneldurchmesser 0,45 mm (links) und maximale Tunnelanzahl 101 (rechts) beim 3D -Druck von Glaspulver; Maßstab: [mm]	180
Bild 5.1:	Prozesskette für die Fertigung von Glasdurchführungen mit generativ hergestellten Rohlingen für Sinterglaskörper durch 3D - Druck.....	187

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Physikalisches Prinzip der Erzeugung und Konturierung der Schichten und die sich ergebenden generativen Herstellungsprozesse (Generische Bezeichnungen) (nach [14])	35
Tabelle 2.2:	Generative Prozesse: Generische Bezeichnungen, Marktbezeichnungen und Abkürzungen (nach [14])	35
Tabelle 3.1:	Physikalische Eigenschaften der verwendeten Glaspulver (Herstellerangaben)	53
Tabelle 3.2:	Chemische Zusammensetzung von Alkali -Erdalkali -Silicatgläsern im Vergleich zum Bariumalkalisilicatglas GP1/1a (Masse %) [46]	55
Tabelle 3.3:	Chemische Zusammensetzung der verwendeten Alkaliborosilicatgläser sowie Vycor - und Duran - Glas nach Herstellerangaben (Masse %)	57
Tabelle 3.4:	Packungsdichten der wichtigsten Kugelpackungen	70
Tabelle 3.5:	Vergleich unterschiedlicher Flüssigkeitsgehalte in Pulvern [113]	89
Tabelle 3.6:	Maltodextrin – Eigenschaften (Herstellerangaben)	91
Tabelle 3.7:	Eigenschaften 2 -Py [127]	101
Tabelle 3.8:	Zusammensetzung, Bezeichnung und Siebklassierung der Glaspulver (GP) mit Feinanteilen (FA)	106
Tabelle 3.9:	gedruckte Probengeometrien (d: Durchmesser; h: Höhe; d_T : Tunneldurchmesser)	110
Tabelle 3.10:	Parametersatz für eine thermogravimetrische Messung. Reaktionsschema einer zweistufigen Folgereaktion ($A \rightarrow B \rightarrow C$) [145]	119
Tabelle 3.11:	Kinetische Parameter des vierstufigen Reaktionsmodells für das Ausbrennen von Glucose (Dextrin)	127
Tabelle 4.1:	AFM -Untersuchungen GP1a und GP3 (die Umrechnung der Maßstabsangaben von mV in nm erfolgte durch eine programminterne Auswertungstabelle)	134
Tabelle 4.2:	Analyse der Korngrößenverteilungen der Glaspulver (GP) mit Feinanteilen (FA)	141
Tabelle 4.3:	Spezifische Oberfläche in Zusammenhang mit der Korngröße von GP1 und GP3	142

Tabelle 4.4:	Schütt- und Stampfdichten	143
Tabelle 4.5:	Hausner Ratio und Carr's Index und jeweils resultierende Fließfähigkeit	148
Tabelle 4.6:	Packungsdichten und Porositäten der Glaspulver	152
Tabelle 4.7:	Ergebnisse und Favorisierungen der Glaspulveruntersuchungen	156
Tabelle 4.8:	Ergebnisse der Pulveruntersuchungen aus der Dinger -Funk - Optimierung („O“) im Vergleich	160
Tabelle 4.9:	Ergebnisse der Pulveruntersuchungen GP3_20_O_GA im Vergleich	161
Tabelle 4.10:	Ergebnisse der Funktionsprüfungen der Glasdurchführungen	181

9 Formelverzeichnis

(Gl. 2.1)	27	(Gl. 3.23)	80
(Gl. 2.2)	28	(Gl. 3.24)	82
(Gl. 3.1)	61	(Gl. 3.25)	82
(Gl. 3.2)	65	(Gl. 3.26)	83
(Gl. 3.3)	66	(Gl. 3.27)	85
(Gl. 3.4)	66	(Gl. 3.28)	86
(Gl. 3.5)	66	(Gl. 3.29)	87
(Gl. 3.6)	67	(Gl. 3.30)	87
(Gl. 3.7)	67	(Gl. 3.31)	88
(Gl. 3.8)	68	(Gl. 3.32)	88
(Gl. 3.9)	69	(Gl. 3.33)	97
(Gl. 3.10)	71	(Gl. 3.34)	98
(Gl. 3.11)	71	(Gl. 3.35)	98
(Gl. 3.12)	72	(Gl. 3.36)	117
(Gl. 3.13)	72	(Gl. 3.37)	117
(Gl. 3.14)	74	(Gl. 3.38)	117
(Gl. 3.15)	74	(Gl. 3.39)	118
(Gl. 3.16)	74	(Gl. 3.40)	123
(Gl. 3.17)	75	(Gl. 4.1)	140
(Gl. 3.18)	75	(Gl. 4.2)	173
(Gl. 3.19)	75	(Gl. 4.3)	173
(Gl. 3.20)	75	(Gl. 4.4)	174
(Gl. 3.21)	78	(Gl. 4.5)	178
(Gl. 3.22)	78		

